THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR LE

GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN DURIVAULT

Ingénieur E.N.S.C.M.

Licencié Es-Sciences

1re THÈSE

ETUDE DE LA RESISTIVITÉ DES SOLUTIONS CONCENTRÉES DE QUELQUES HALOGENURES DANS UN LARGE DOMAINE DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION

2e THÈSE

FROTTEMENTS INTERNES DANS LES MÉTAUX

(Propositions données par la Faculté)

Soutenues le Janvier 1963, devant la Commission d'examen.

Jury

MM. J. SALVINIEN — Président

R. JOUTY — Examinateurs

G. TOURNE — Examinateurs

N° d'ordre :

- T H E S E S -

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE
L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER

pour obtenir

le Grade d'INGENIEUR - DOCTEUR

par

Jean DURIVAULT

Ingénieur E.N.S.C.M.
Licencié Es-Sciences

- 1ère THESE -

ETUDE DE LA RESISTIVITE DES SOLUTIONS CONCENTREES DE QUELQUES HALOGENURES DANS UN LARGE DOMAINE DE TEMPERATURE ET DE PRESSION.

- 2ème THESE -

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le Janvier 1963, devant la Commission d'examen.

Jury

MM. J. SALVINIEN — Président
R. JOUTY
G. TOURNE — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555624_0037

ETUDE DE LA RESISTIVITÉ DES SOLUTIONS CONCENTRÉES DE QUELQUES HALOGENURES DANS UN LARGE DOMAINE DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES de MONTPELLIER

DOYEN :

B. CHARLES ..... Mathématiques pures

ASSESSEURS :

R. JOUTY ..... Physique

I. ASSENMACHER ..... Physiologie animale

DOYEN HONORAIRE :

P. MATHIAS ..... Zoologie et Biologie Générale

PROFESSEURS HONORAIRES :

R. JACQUES

M. CASTERAS

E. CARRIERE

E. TURRIERE

J. SOULA

G. DENIZOT

J. GRANIER

PROFESSEURS TITULAIRES :

M. MOUSSERON ..... Chimie

L. EMBERGER ..... Botanique

C. BOUHET ..... Physique

P. MATHIAS ..... Zoologie et Biologie Générale

P. CHATELAIN ..... Minéralogie et Cristallographie

Mlle O. THUZET ..... Zoologie et Biologie Générale

Mlle G. CAUQUIL ..... Chimie

J. SALVINIEN ..... Chimie-Physique

G. COUCHET ..... Mécanique Supérieure

Mlle A.M. VERGNOUX ..... Physique

P. SILBER ..... Chimie Minérale

J. AVIAS ..... Géologie

P. VIELES ..... Chimie

J. RABINOVITCH ..... Physique

E. KAHANE ..... Chimie biologique

J.J. MOREAU ..... Mécanique rationnelle

J. MOTTE ..... Botanique

C. CHALIN ..... Physique

M. ROIG ..... Physique

M. ROUMIEU ..... Analyse supérieure

M. PISTOULET ..... Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme J. CHARLES ..... Mathématiques

R. JACQUIER ..... Chimie

Mlle de POUCQUES ..... Botanique

R. LAFONT ..... Physique

P. MURAOUR ..... Géophysique appliquée

MAITRES DE CONFERENCES :

J. FALGUEIRETTES ..... Minéralogie

L. EUZET ..... Zoologie

J. PERETTI ..... Physique

M. MATTAUER ..... Géologie

P. CAILLON ..... Physique

J. REMY ..... Géologie

G. TOURNE ..... Chimie minérale

H. ANDRILLAT ..... Astronomie

.../...

Mme VERNET-CORNUBERT ..... Biologie animale

A. BONNET ..... Botanique

P. DEMANGEON ..... Géologie

E. GROUBERT ..... Physique

H. CHRISTOL ..... Chimie

Mme LAFON ..... Mathématiques

J. ROUZAUD ..... Chimie

Mme COLSON-GUASTALLA ..... Biologie physico-chimique

J.P. LAFON ..... Mathématiques

A. STEINER ..... Psycho-physiologie

C. DELOUPY ..... Physique

L. GRAMBAST ..... Botanique

A. MARTINEAU ..... Mathématiques

R. GAUFRES ..... Chimie

M. PROUST ..... Géologie

M. STURER ..... Mathématiques

CHARGE D'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC ..... Mathématiques

SECRETAIRE PRINCIPAL :

E. SIAU

°

° °

AVANT - PROPOS

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur SALVINIEN pour avoir bien voulu m'accepter après mes études d'Ingénieur dans son laboratoire et pour avoir dirigé et orienté mon travail avec la compétence et la rigueur qui sont son apanage. De plus, Monsieur le Professeur SALVINIEN m'a fait un grand honneur en présidant ce jury de thèse.

Je remercie bien vivement Messieurs les Professeurs JOUTY et TOURNE de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mon travail et d'avoir accepter de siéger à ce jury.

Mes remerciements et ma sympathie vont également à Monsieur P. VIALLET, Chef de Travaux, qui a guidé mes premiers pas dans le laboratoire du Professeur SALVINIEN et dont la coopération, tant dans le domaine théorique que pratique, m'a été du plus grand secours.

Par l'intermédiaire de Monsieur FEGER, Directeur Général Adjoint, et de Monsieur RUTMAN, Directeur, je me dois de remercier la SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE de m'avoir donné les moyens techniques et matériels de mener à bien ce travail.

Je remercierai en particulier Monsieur TERNISIEN, Administrateur du Centre de RECHERCHES de PAU, et Monsieur REY, Administrateur-Adjoint, qui ont bien voulu mettre à ma disposition aussi bien les compétences que les outils dont j'avais besoin. C'est ainsi que je voudrais adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur C.GARRIGUES, Chef du Service Electrochimie-Corrosion , à Monsieur F. LAZARRE, Chef du Service Physique des Fluides et à Monsieur P. BOISARD, Chef du Service Pétrophysique, qui m'ont constamment guidé et conseillé et qui m'ont fait bénéficier de leur grande expérience.

Enfin, je remercierai tous ceux, ingénieurs - techniciens et ouvriers du Centre de RECHERCHES avec qui j'ai pu collaborer, du climat de sympathie qu'ils ont su créer autour de moi et qui a été le meilleur stimulant dans l'exécution de cette thèse.

- SOMMAIRE -

- INTRODUCTION -

Intérêt du problème ..... Page 1

- CHAPITRE I -

RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS - NOTATION ..... Page 7

- CHAPITRE II -

ETUDE EXPERIMENTALE DES RESISTIVITES DE QUELQUES SOLUTIONS CONCENTREES D'HALOGENURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE ET TEMPERATURE ORDINAIRE.

1. - Revue bibliographique - ..... Page 13

a) - Solutions concentrées -
b) - Appareillages spéciaux -

2. - Technique Opératoire - ..... Page 15

a) - Choix du dispositif -
b) - Pont de mesure -
c) - Cellule -
d) - Température -
e) - Solutions -

.../...

3. - Résultats - ..... Page 21

a) - Na Cl - K Cl -
b) - $Ca Cl_2$ -

4. - Extension des mesures à quelques halogénures de cations divalents ..... Page 28

- CHAPITRE III -

ESSAI D'INTERPRETATION QUALITATIVE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES SOLUTIONS CONCENTREES D'ELECTROLYTES FORTS.

1. - Rappel des résultats expérimentaux - Page 32

2. - Tentative d'interprétation à partir de l'association des ions ..... Page 33

3. - Tentative d'interprétation à partir de l'hydratation ..... Page 34

a) - Nombres d'hydratation -
b) - Essai de distinction entre eau solvant et eau liée -
c) - Insuffisance des théories proposées pour interpréter les courbes de diffusion -
d) - Mécanisme proposé pour interpréter les courbes de diffusion et de résistivité -
e) - Cas particulier de $Mn Cl_2$ -

- CHAPITRE IV -

ETUDE EXPERIMENTALE DES RESISTIVITES DE SOLUTIONS CONCENTREES D'HALOGENURES ALCALINS ET ALCALINO - TERREUX SOUS PRESSION ET TEMPERATURE VARIABLE.

1. - Revue bibliographique ..... Page 46

2. - Technologie ..... Page 48

a) - La cellule autoclave -
b) - Les passages de fils -

.../...

c) - La thermorégulation -
d) - Production et mesure de la pression -
e) - La cellule de verre -
f) - La sécurité -

3. - Résultats ..... Page 55

a) - Mesures à pression ordinaire et haute température pour compléter l'abaque Na Cl - résistivité-concentration-température-

b) - Mesures sous pression variable -

c) - Interprétation des résultats -

- CHAPITRE V -

RESUME ET CONCLUSIONS ..... Page 63

°

° °

- INTRODUCTION -

Lorsque le forage d'un puits de pétrole est terminé, ou même en cours de forage, on procède généralement à l'enregistrement de plusieurs diagrammes électriques destinés à fournir des indications sur les caractéristiques physiques des formations rocheuses rencontrées.

On descend à cet effet dans le puits, divers types de sondes et d'électrodes et l'ensemble des résultats aux différentes profondeurs, enregistrés en surface, permet de se faire une idée de la silhouette du puits.

La diagraphie électrique possède actuellement une grande variété de moyens d'investigation. Parmi ceux-ci, les courbes de résistivité et de "potentiel spontané" qui ont été les premières utilisées par les prospecteurs, présentent toujours un intérêt de premier ordre.

La figure (I) schématise la coupe d'un puits après forage. Ce puits est rempli de boue dont on connait la résistivité (ρ_{mf}). On mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence placée en surface et une sonde mobile dans le forage. La chaine électrochimique : eau de la boue - eaux intersticielles des diverses formations - donne naissance à une force électromotrice qui varie avec la nature des couches rencontrées et les salinités des eaux interstitielles.

Il a été montré que cette force électromotrice est une fonction croissante du rapport de la résistivité du filtrat de la boue à la résistivité de l'eau intersticielle.

$$E = - K \text{ Log } \frac{\rho_{mf}}{\rho_w}$$

où K est une constante dont la valeur est assez controversée (1).

.../...

La courbe de résistivité (généralement mesurée au "latérolog") donne, pour sa part, la "résistivité vraie" ρ_t de la formation en place.

Outre l'utilisation de ces courbes à des fins corrélatives, un des intérêts de la courbe de potentiel spontané est la détermination de ρ_w, résistivité de l'eau intersticielle.

Toutes ces grandeurs (ρ_w, ρ_t, et ρ_o : résistivité de la formation propre saturée en eau, mesurée en laboratoire) sont directement liées aux notions de porosité et de saturation en eau par des relations semi-empiriques simples :

$$\frac{\rho_t}{\rho_o} = S_w^{-n}$$

$$\frac{\rho_o}{\rho_w} = \frac{c}{\phi_m}$$

S_w, représentant la saturation en eau et ϕ m, la porosité de la roche magasin, m, n et c, étant des constantes propres à chaque gisement.

Connaissant la porosité et la saturation en eau, il est facile de calculer la saturation en huile (Figure N° 2) donc d'estimer l'importance des réserves sous-jacentes et d'en calculer la fraction récupérable. On conçoit aisément l'importance que revêt un tel problème pour une Société Pétrolière.

Or, il se trouve que la détermination des résistivités d'après la courbe de "potentiel spontané" est sujette à caution dans bien des cas et que les erreurs moyennes peuvent aller jusqu'à 50 % (2). C'est le cas, en particulier, des zones aquifères de forte salinité telles que celles rencontrées dans la plupart des gisements sahariens, HASSI-MESSAOUD, HASSI EL-GASSI, ERG-EL-AGREB ... (La figure N° 3 montre une analyse de ces eaux).

Une autre méthode consiste à faire des prélèvements des eaux de gisements, à en faire l'analyse chimique et à en calculer la résistivité d'après des abaques connues.

.../...

DUNLAP et HAWTHORNE (3), puis MARTIN (4) et LOGAN (5) ont proposé une méthode d'estimation de la résistivité d'une eau complexe en ramenant les concentrations en divers cations à une concentration unique en Na^+. Cette méthode, pour aussi commode qu'elle soit, pour les faibles et moyennes salinités, présente deux inconvénients majeurs dans le cas qui nous occupe.

En effet, les eaux des gisements sahariens, étant saturées dans les conditions de fond, il est très difficile de remonter un échantillon qui soit représentatif de l'eau de la formation. La chute de température provoque le long du puits une cristallisation qui entraîne une baisse importante de concentration. L'extraction de l'échantillon est elle-même techniquement difficile et onéreuse.

D'autre part, l'eau prélevée en tête de puits risque d'avoir été contaminée par des éléments métalliques voisins ou encore par la boue.

Enfin, les abaques disponibles ont pour la plupart été établies dans les conditions ambiantes de pression et de température et certaines extrapolations peuvent être qualifiées de hasardeuses.

Des tentatives isolées (6 à 15) généralement provoquées par des cas d'espèce, ont été faites, principalement aux U. S. A. pour étendre ces abaques dans un plus large domaine de température mais rien n'a été tenté, à notre connaissance, dans le domaine des hautes pressions.

D'autre part, le domaine des fortes salinités a, d'une manière générale, été jusqu'ici négligé par les chercheurs, probablement parce que l'on ne peut étendre aux solutions concentrées, les théories proposées pour les solutions diluées.

Devant l'insuffisance des résultats fournis par les appareils de chantier, nous avons tenté de reconstituer en laboratoire les conditions de température et de pression de fond de gisement (100°C et 1.000 kg/cm2) sur des solutions pures d'halogénures alcalins et alcalino-terreux. Nous n'avons, faute de temps, pu aborder le problème des mélanges et de la reconstitution d'eaux artificielles.

Notre effort a porté principalement sur les solutions concentrées et nous avons poursuivi les mesures, chaque fois que cela était possible, jusqu'à la saturation en sel.

Le plan de notre travail sera donc le suivant :

I. - RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS ET NOTATION.

II. - ETUDE EXPERIMENTALE DES RESISTIVITES DE QUELQUES HALOGENURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX DANS UN LARGE DOMAINE DE TEMPERATURE ET SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE.

III. - ESSAI D'INTERPRETATION QUALITATIVE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES SOLUTIONS CONCENTREES D'ELECTROLYTES FORTS.

IV. - ETUDE EXPERIMENTALE DES RESISTIVITES DE CES HALOGENURES SOUS TEMPERATURE ET PRESSION VARIABLES. RECONSTITUTION DES CONDITIONS DE GISEMENT.

V. - RESUME ET CONCLUSIONS.

o

o o

Devant l'ampleur du travail expérimental, il nous a paru souhaitable d'adjoindre au texte, de nombreux schémas et photos qui faciliteront la compréhension des descriptions technologiques.

INTRODUCTION - BIBLIOGRAPHIE

(1) - WYLLIE M.R.J. - Trans AIME (1949) 86 - 17.

(2) - RUSSELL W.L. - Bull. Am. Ass. Of Petroleum Geologists (1961) 45 - 12 - P. 1925.

(3) - DUNLAP - HAWTHORNE - Trans. AIME (1951) 192 - 373.

(4) - MARTIN - Jour. I. F. P. (1958) 2.280.

(5) - LOGAN J. - Jour. Geophysical Research (1961) 2.479.

(6) - GONDOIN-TIXIER-SIMARD - Trans. AIME (1957) 210 - 58.

(7) - GONDOIN-TIXIER-SIMARD - Trans. AIME (1958).

(8) - FATT I. R. Scientific Instruments (1952) 23 - N° 3 - 133.

(9) - HAWKINS-MOORE - The Petroleum Engineer (1956) B. 80.

(10) - RODNYANSKI-GALLINKER - Doklady Akad. Nauk SSSR (1955) 18 - 105.

(11) - ARPS J.J. - Trans AIME (1953) 327 - 198.

(12) - PIRSON - Oil and Gas J. Nov. (1957).

(13) - LINDLEY-DAVIES C.R. - Oil and Gas Jour. (1961) 122.

(14) - RUST C. F. - Trans. AIME (1952) 195 - 217.

(15) - GULLIKSON-CARAWAY-GATES V.S. - Bur. Mines. Répt. Invest. (1961) 5.736 - 21.

Coupe d'un puits

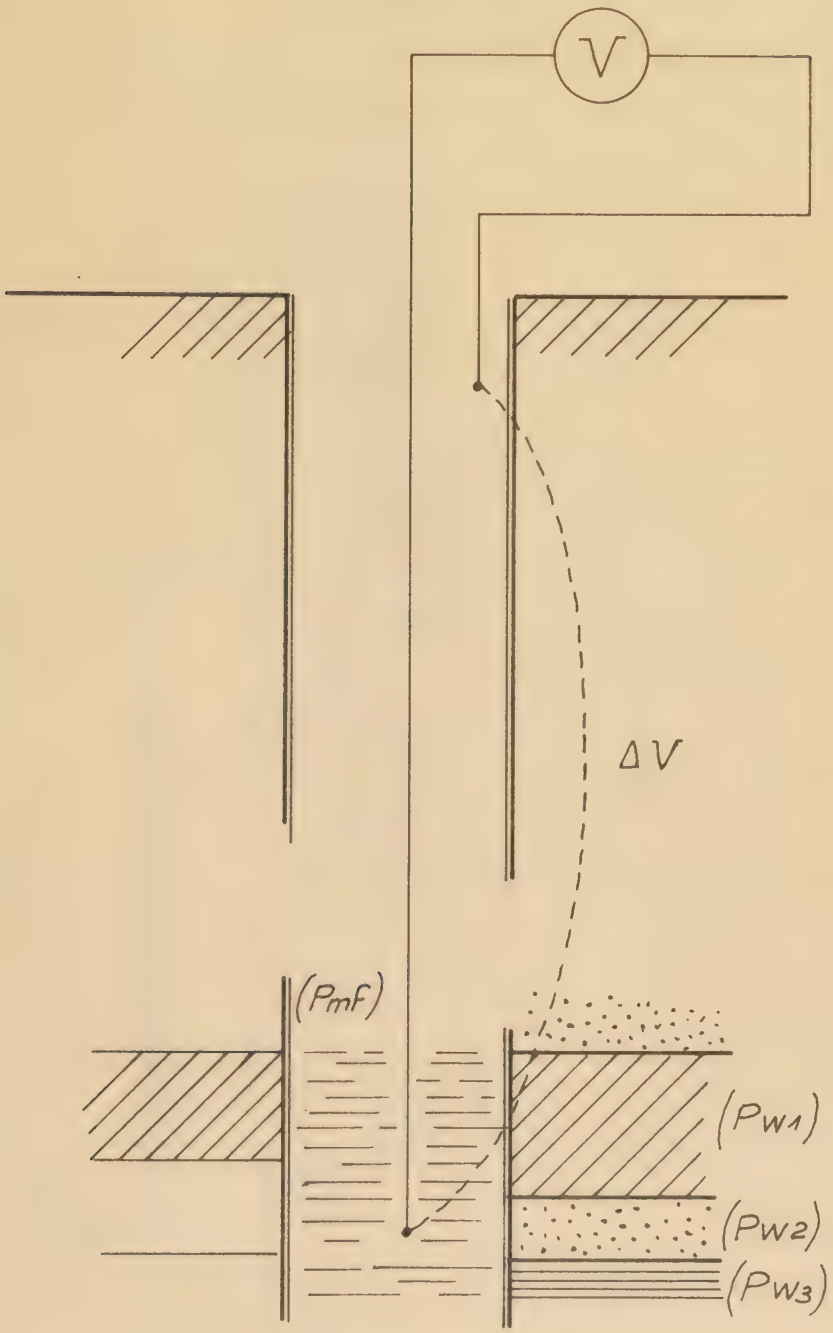


Fig. 1

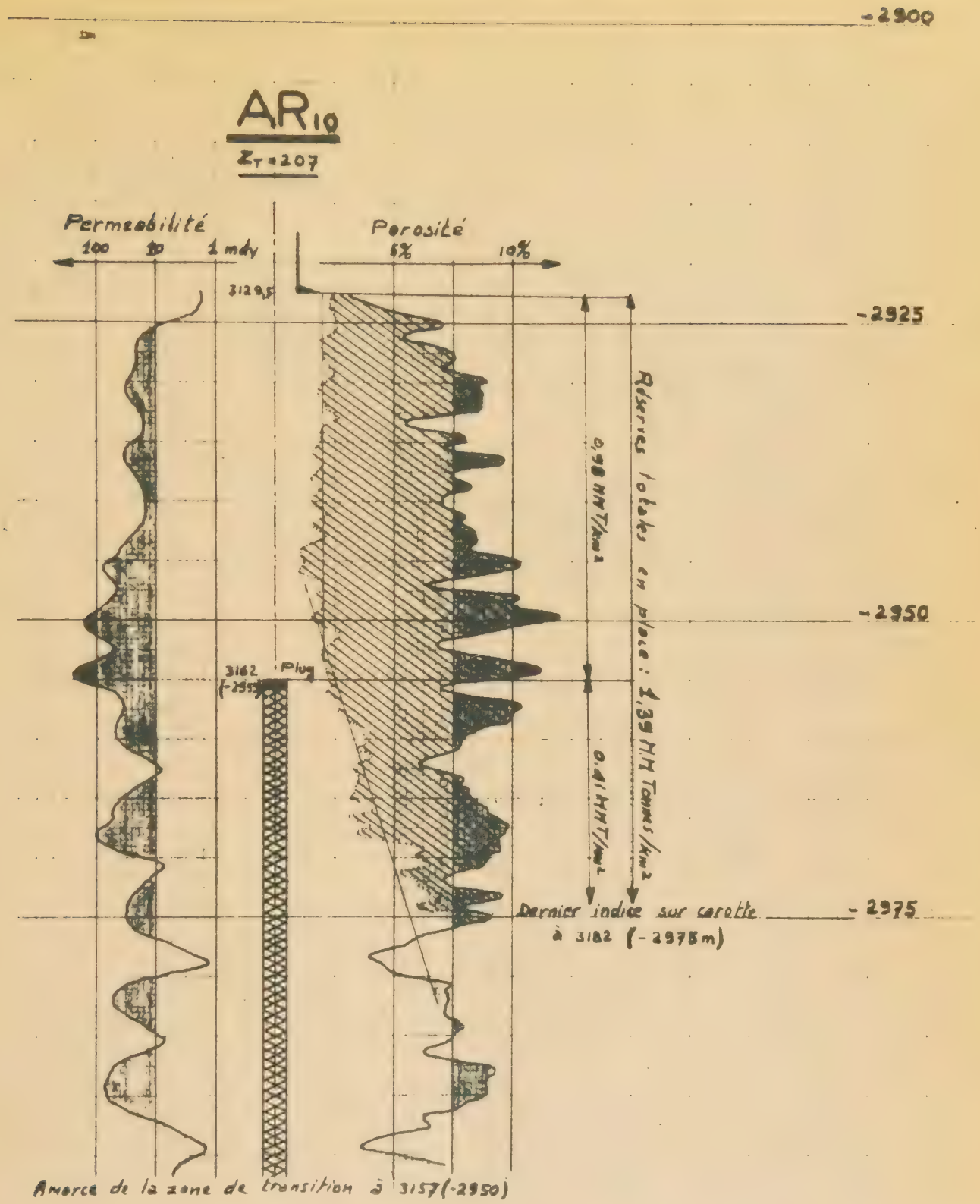


Fig. 2 : Log de saturation en huile

REFERENCES :

SONDAGE ..... GS. 2.
TEST N° 1
PROFONDEUR ..... 3.521,50 m.
ECHANTILLON ..... 1er MT au-dessus du test.

IONS	MILLIGRAMMES AU LITRE	
Na^+	63.280,0	pH ..... = 6,2
K^+	5.850,0	Densité à 20°C. ..... = 1,244
Ca^{++}	37.450,0	
Mg^{++}	14.460,0	
Fe^{+++}	5.303,0	
TOTAL$^+$	126.343,0	
CO_3H^-	170,8	
SO_4^{--}	96,7	
Cl^-	210.900,0	
$Si\ O_2$	40,0	
TOTAL$^-$	211.207,5	
TOTAUX$^+$	337.550,5	

FIGURE N° 3

CHAPITRE I

- RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS - NOTATION -

I. - RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS - NOTATION -

1) - Résistivité -

La loi d'Ohm classique appliquée à un électrolyte permet de définir la résistivité de celui-ci :

$$V = R\,I$$

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

où : R = est la résistance ohmique du conducteur ;
ρ = sa résistivité en ohm-cm ;
l = sa longueur ;
S = sa section droite.

Pour les électrolytes, il est commode de définir deux grandeurs directement dérivées de la résistivité.

On définit la conductivité spécifique comme étant l'inverse de la résistivité. Elle est par conséquent exprimée en ohm^{-1} cm^{-1}.

$$\lambda = \frac{1}{\rho}$$

Enfin, on définit la conductivité équivalente en introduisant le facteur concentration. La conductivité équivalente est la conductivité spécifique rapportée à l'unité de concentration (Equivalent/cm^3).

$$\Lambda = \frac{10^3 \lambda}{c}$$

Λ: est exprimé en ohm^{-1} cm^2 $mole^{-1}$.

.../...

2) - Coefficient d'activité -

L'énergie libre molaire partielle de Gibbs ou potentiel chimique, peut être définie par l'équation suivante :

$$\bar{G}i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_A\ n_j,\ T,\ P\ \ldots}$$

où : n_i = représente le nombre d'ions de l'espèce i ;
T = la température ;
P = la pression ;
G = l'énergie libre de Gibbs.

Pour l'espèce i :

$$\bar{G}i = \bar{G}_i + RT \text{ Log } a_i$$

a_i = est appelé activité de l'ion i. L'activité est homogène à une concentration.

Le rapport de l'activité à la concentration est appelé coefficient d'activité de l'ion envisagé.

$$a_1 = \gamma_1 C_1$$

On définit également une coefficient d'activité moyen $\gamma^{\pm}$:

$$\gamma^{\pm} = \sqrt[\partial]{\gamma_1^{\partial_1} \cdot \gamma_2^{\partial_2}}$$

où : ∂ = représente le nombre total d'ions en solution ;
∂_1 et ∂_2 = les nombres respectifs d'ions de chaque espèce.

.../...

Par définition, $\gamma^{\pm}$ tend vers l'unité lorsque la concentration tend vers zéro.

Tout au long de ce travail, nous avons choisi l'échelle de concentration molaire, c'est-à-dire que toutes les concentrations sont exprimées en moles de soluté par litre de solution. Le coefficient d'activité $\gamma^{\pm}$ sera donc le coefficient d'activité molaire et pour simplifier les notations, nous le désignerons simplement par γ.

3) - Atmosphère ionique - Ses conséquences -

Par suite de l'attraction électrostatique, un ion en solution se trouve entouré d'un nuage ionique de signe opposé au sien. Ce cortège d'ions constitue ce que l'on appelle l'atmosphère ionique.

Si on soumet cet ion à l'influence d'un champ électrique, il migre dans un sens déterminé. Son atmosphère ionique, ne se forme pas instantanément de même qu'elle ne se détruit pas instantanément. Le retard mis à cette formation est appelé "temps de relaxation".

Il existe une autre cause de freinage de l'ion central : la charge de l'atmosphère ionique est entraînée par le champ en sens inverse de l'ion. C'est l'effet d'électrophorèse. Ce mouvement des ions de l'atmosphère est accompagné d'un entraînement du solvant.

On conçoit facilement que lorsque la concentration augmente, les interactions ioniques et ion-solvant deviennent très importantes. C'est pourquoi, les résultats fournis par les équations proposées pour les solutions diluées pour rendre compte des variations de conductivité, ne coïncident plus avec les résultats expérimentaux dès que l'on approche des fortes concentrations.

.../...

4) - Notations utilisées -

$\mathring{A}$ = Angstrom : 10^{-8} cm.

C = Concentration en moles/litre de solution.

D = Coefficient de diffusion global.

K = Constante de cellule.

N = Nombre d'Avogrado.

P = Pression en Kg/cm2.

R = Résistance en ohm.

T = Température en °C.

V = Volts.

a_A = Activité de la substance A.

h = Nombre d'hydratation.

m = Molalité : moles par kilogramme de solvant.

r = Rayon ionique.

t = Nombre de transports.

α = Coefficient de dilatation linéaire.

γ = Coefficient molaire d'activité.

ε = Constante diélectrique.

η = Viscosité.

η^* = Viscosité relative.

λ = Conductivité spécifique en $ohm^{-1}\ cm^{-1}$.

Λ = Conductivité équivalente en $ohm^{-1}\ cm^{-2}\ mole^{-1}$.

ρ = Résistivité en ohm - cm.

ppm = Parties par million.

CHAPITRE II

- ETUDE EXPERIMENTALE DES RESISTIVITES DE QUELQUES SOLUTIONS AQUEUSES CONCENTREES D'HALOGENURES ALCALINS ET ALCALINO - TERREUX SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE ET TEMPERATURE ORDINAIRE -

II. - ETUDE EXPERIMENTALE DES RESISTIVITES DE QUELQUES SOLUTIONS AQUEUSES CONCENTREES D'HALOGENURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE ET TEMPERATURE ORDINAIRE -

1. - Revue bibliographique -

a) - Solutions concentrées.

b) - Appareillages spéciaux.

2. - Technique opératoire -

a) - Choix du dispositif.

b) - Pont de mesure.

c) - Cellule.

d) - Température.

e) - Solutions.

3. - Résultats -

a) - Na Cl, K Cl.

b) - $Ca\ Cl_2$.

4. - Extension des mesures à quelques halogénures de cations divalents.

II. - 1. - Revue bibliographique -

a) - Rares sont les auteurs qui ont tenté d'étudier systématiquement les solutions salines aqueuses très concentrées. Même du point de vue expérimental, le nombre des travaux sur les solutions concentrées est minime en regard de celui des travaux sur les solutions diluées. Peut être l'absence d'un appui théorique en est-il la cause ?

Ce n'est que depuis quelques années que l'on peut observer un effort très marqué pour pénétrer le domaine complexe des fortes salinités. Cet effort d'ailleurs a porté à la fois sur l'étude expérimentale et sur l'étude théorique, montrant bien la nécessité d'une théorie généralisée des solutions jusqu'aux plus hautes concentrations.

J.F. CHAMBERS, J.M. STOKES et R.H. STOKES (16) (17) semblent avoir, les premiers, tenté la mesure systématique des conductivités d'halogénures alcalins jusqu'à des concentrations proches de la saturation à 25° et 50°C. Ces mesures, réalisées avec un dispositif classique de grande précision (pont de Wheatstone à 5 décades) portent sur Na Cl jusqu'à une concentration de 5,350 moles/litre et K Cl jusqu'à 4 moles/litre. En ce qui concerne ces deux sels, les mesures de CHAMBERS nous semblent actuellement les plus dignes de foi, aussi les avons-nous choisies pour essayer notre dispositif expérimental.

La même année P.J. GELLINGS (18) proposait une nouvelle équation semi-empirique pour rendre compte des variations de conductivité équivalente en fonction de la concentration jusqu'aux fortes concentrations. Son travail expérimental portait sur Na NO_3 et Na Cl. Malheureusement les résultats numériques relatifs à ce dernier sel ne sont pas publiés.

Une tentative intéressante pour interpréter le comportement des solutions concentrées d'électrolytes forts nous semble être celle de SURYANARAYANA et VENKATESAN. (19) (20) (21).

Ces derniers introduisent une nouvelle unité de concentration en prenant comme état de référence pour toutes les solutions, la saturation en sel. Ils établissent alors une nouvelle relation

.../...

entre la conductivité et cette nouvelle unité : "concentration potential". Ils réussissent à rendre compte linéairement des variations de conductivité en fonction de la concentration.

Malheureusement, leurs résultats numériques ne sont pas publiés. Ils appliquent d'ailleurs le même traitement aux viscosités des solutions salines concentrées.

D'autres mesures de conductivité sur des solutions concentrées ont été tentées en particulier par CAMPBELL et ses collaborateurs, à diverses températures, sur des sels tels que $Li\ Cl\ O_3$, $Li\ NO_3$ et $NH_4\ NO_3$ (22) (23) (24) (25) (26), et par WISHAW et R.H. STOKES (27) sur le chlorure et le nitrate d'ammonium.

CAMPBELL en manipulant à 131°8 sur $Li\ NO_3$ et à 95° sur $Ag\ NO_3$ et $NH_4\ NO_3$ a pu couvrir la gamme complète de concentration jusqu'au sel fondu anhydre.

WISHAW et STOKES pour leur part ont entrepris leurs mesures dans le but de vérifier leur équation des conductivités.

b) - Dispositifs non classiques de mesure des résistivités des électrolytes -

Nous signalerons d'autre part des mesures de conductivité électrique, sur des gammes de concentration variables, réalisées avec des dispositifs non classiques, dans le but généralement de supprimer les électrodes et les inconvénients qui y sont inhérents. Nous n'avons pu essayer ces dispositifs, bien que certains fussent très ingénieux, d'une part, parce que leur construction est assez complexe , d'autre part, et surtout, parce qu'ils sont difficilement adaptables aux mesures sous pression variable.

En premier lieu, nous citerons les mesures de résistivité par induction, réalisées par REGEL (33) et FATT (7). Ce dernier utilise un champ magnétique tournant qui crée un courant induit dans un cadre en verre rempli de l'électrolyte et suspendu à un fil de torsion. Le courant induit donne naissance à un couple antagoniste inversement proportionnel à la résistance de l'électrolyte donc à la résistivité. Un étalonnage correct permet d'obtenir

directement les résistivités.

GORDON et ses collaborateurs (34) ont mis au point une méthode de mesure de courant continu. La mesure de résistance est remplacée par une mesure de potentiel extrêmement précise pour les solutions diluées. Cette méthode nécessite l'emploi d'électrodes strictement réversibles. RUST (14) en courant alternatif, remplace également la mesure de résistance par une mesure de potentiel en utilisant un dispositif à quatre électrodes dont deux servent à l'amenée de courant et deux à la mesure.

FEATES, IVES et PRYOR (35) ont proposé une cellule à quatre électrodes, branchée sur un pont en alternatif classique. Une mesure différentielle permet d'éliminer l'incertitude sur le facteur de cellule.

Enfin, CALVERT et Col. (36) et FATT (37) suppriment complètement les électrodes en utilisant un transformateur dans lequel le noyau toroïde est constitué par l'électrolyte étudié. Là encore, la mesure de résistance est remplacée par une mesure de potentiel sur le secondaire du transformateur.

II. - 2. - Technique opératoire -

a) - Choix du dispositif -

Nous avons été guidés dans notre choix par deux impératifs : mettre au point un dispositif de mesure des résistivités adapté aux solutions concentrées et d'autre part, pouvoir conserver les mêmes appareils de mesure pour les mesures sous pression variable.

Le dispositif classique de mesure des résistivités par le pont de Wheatstone - Kohlrausch nous a donc semblé être le seul qui réponde à la fois à ces deux critères , les mesures sous pression variables n'entraînant que des modifications minimes sur la cellule de verre.

b) - Le pont de mesure -

Les conditions à remplir pour mesurer des résistivités avec une bonne précision, sont au nombre de trois :

- Disposer d'un appareil de mesure des résistances aussi précis que possible.
- Assurer un contrôle et une stabilité de la température inférieurs à 1/10 de degré centigrade.
- Eviter les phénomènes de polarisation des électrodes.

Ces conditions remplies, la mesure des résistivités n'est qu'une simple mesure de résistances en courant alternatif.

Nous avons utilisé à cet effet un pont de Wheatstone classique, à quatre décades, alimenté en courant alternatif analogue à ceux utilisés par CHAMBERS et GELLINGS. Les résistances du pont étaient bobinées, en fil de manganine et la précision de leur réglage était de 0,03 %.

En courant continu, l'équilibre est atteint lorsque :

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \qquad \text{(Figures N° 4 et 5)}$$

dans le cas de la mesure de résistances d'électrolytes en courant alternatif, l'équilibre a lieu lorsque

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_3}{Z_4}$$

Z : représentant les impédances des bras du pont.
Z_3 et Z_4 : sont évidemment des résistances pures (égales à $10^3\ \Omega$ pour le rapport de pont : 1).
Z_1 : au contraire, n'est pas une impédance purement résistante.

.../...

Il convient donc de mettre en parallèle avec R_2 un condensateur variable C_2, qui élimine en partie les éventuels effets de capacité - (de l'ordre de quelques pico farads). Nous verrons plus loin que la géométrie de la cellule de mesure a une influence non négligeable sur ce point.

La fréquence fournie par l'oscillateur était variable entre 300 et 30.000 C/S avec un voltage variant entre 0,1 et 1 volt.

La fréquence utilisée (3.000 C/S) ne permettait pas d'utiliser un téléphone comme appareil de zéro. Nous avons donc utilisé en premier lieu un oscilloscope à double entrée, puis un amplificateur à lampes, couplé à un voltmètre. Le minimum de déviation du voltmètre nous indiquait l'équilibre avec une précision satisfaisante. Pour des résistances de l'ordre de 10^2 à 10^3 ohms, ce qui était généralement le cas, la précision de lecture des résistances sur R_2 était de l'ordre de 0,1 %.

Toutes les connections électriques entre l'oscillateur, le pont et le détecteur étaient sous fil blindé coaxial.

c)- La cellule -

Selon K.J. MYSELS (28), le critère pour reconnaître une bonne cellule de conductimétrie est que la résistance mesurée soit indépendante de la fréquence du courant de mesure dans le domaine compris entre 0,5 et 10 Kilocycles.

Si ceci est facilement réalisable pour des mesures en solutions diluées, il nous semble difficile d'arriver au même résultat en solutions très concentrées, même en prenant les précautions qui s'imposent. Il nous est apparu en effet que d'autres facteurs indépendants de la géométrie de la cellule pouvaient avoir une influence sur cette variation, en particulier la viscosité de la solution (viscosité elle-même fonction de la température, de la concentration, de la taille des ions ...).

En construisant notre cellule, nous avons donc essayé de satisfaire aux exigeances de la technique, tout en réalisant quelque

.../...

chose de maniable et d'adapté à la gamme de température qui nous intéresse.

La cellule de mesure est représentée sur les figures (6) et (7). Elle est en verre pyrex de forme allongée. Les électrodes, facilement démontables et munies d'un repère, sont fixées sur deux rodages creux et sont distantes d'environ 20 cm. Le volume utile de la cellule est de l'ordre de 30 cc.

L'écartement des électrodes présente deux avantages : supprimer une grande partie des effets de capacité et obtenir une constante de cellule assez importante pour mesurer des résistances suffisamment grandes, même avec des solutions très concentrées - (de l'ordre de 100 Ω). Les cellules commerciales ont des constantes beaucoup trop faibles pour les solutions concentrées, (de l'ordre de 1 ou 2 cm^{-1}).

Les électrodes ont une surface d'environ 0,7 cm2. Elles sont en platine, platiné selon les recommandations de G. JONES et BOLLINGER (29), c'est-à-dire par électrolyse d'une solution chloroplatinique (0,3 % de chlorure de platine et 0,025 % d'acétate de plomb) sous 4 volts et environ 10 m A/cm2.

Les conduits d'électrodes, en platine, sont isolés de la solution par un tube de pyrex. La soudure verre-platine se trouve à l'extrêmité du conduit derrière l'électrode. Les faces arrières des deux électrodes sont garnies d'"araldite" (résine polymérisable à chaud). Les soudures platine-cuivre sont situées dans le haut du conduit d'électrode. Les connections électrodes, pont de mesure sont sous fil blindé coaxial. Tout effet de shunt entre les conduits, et entre les conduits et la solution semble ainsi écarté.

Les phénomènes de polarisation des électrodes risquent d'être importants en solutions concentrées. C'est pourquoi, en plus du platinage des électrodes, l'emploi d'une fréquence assez élevée est souhaitable. Toutes nos mesures ont été faites à 3.000 C/S - fréquence qui est encore loin de celles susceptibles de provoquer l'effet de dispersion de FALKENHAGEN (30).

Avec notre cellule ainsi équipée, nous avons noté pour une solution moyennement concentrée de Na Cl à 25°C., une variation de résistance de l'ordre de 0,1 % entre les fréquences de $2,10^3$ et 10^4 C/S, alors que cette variation entre les mêmes limites atteignait

0,7 % pour les solutions très concentrées de $Ca\ Cl_2$ à 25°C.

La cellule fut étalonnée avec les normes de G. JONES et BRADSHAW (31) relatives à K Cl N/100 et N/50 et les résultats de J.F. CHAMBERS (16) pour Na Cl N/10 à 25°C. La constante fut ainsi trouvée égale à 20 cm^{-1}, avec une incertitude de 0,2 %.

Les mesures aux températures différentes de 25°C., température d'étalonnage, ont été faites en utilisant la même constante K. Les variations des dimensions de la cellule avec la température sont en effet négligeables devant l'incertitude sur le facteur de cellule (coefficient de dilatation linéaire du verre pyrex : $\alpha = 32.10^{-7}$).

d) - La thermorégulation -

Les figures (6) et (7) montrent que la cellule de mesure est à double paroi permettant ainsi la circulation d'un fluide thermostatant.

Nous avons utilisé deux types de thermostats à circulation. L'un à circulation d'eau fonctionnait entre 25 et 60°C. L'autre était un thermostat réfrigérant à circulation de mélange eau - alcool pour les mesures entre 0°C et 25°C.

La stabilité de la température était, entre 25 et 60°C., de 0,05°C. D'autre part, l'homogénéité de température de la solution aux deux extrêmités de la cellule a été vérifiée, prouvant aussi qu'une agitation était superflue.

Pour atteindre la même stabilité aux plus basses températures, nous avons dû entourer la cellule d'un habillage isolant d'amiante et de ruban de verre. Au-delà de 60°, les mesures de conductivité sous pression atmosphérique deviennent hasardeuses. La tension de vapeur de la solution, devient dans la plupart des cas, trop élevée et peut entraîner des variations de concentration par évaporation. La température exacte était lue d'abord sur un thermomètre de précision au 1/100°C, plongé dans la solution avant la

mesure, puis avec un thermocouple fer-constantan introduit dans la solution au moyen d'un puits en verre, aménagé à cet effet dans un des rodages. Ce dernier permettait de mesurer la température exacte au moment même de la mesure.

Le thermocouple était branché en montage différentiel, sur un potentiomètre de précision (Figure N° 5). Les soudures froides et la soudure de référence étaient dans la glace fondante. Le thermocouple avait été au préalable étalonné à la glace fondante et au mercure fondant et avait une constante de 50,2 microvolts/degré. Le potentiomètre permettait dans ces conditions de lire facilement le 1/50^{e} de degré centigrade.

e) - Les solutions -

Les solutions furent préparées avec de l'eau bidistillée, d'une pureté largement suffisante pour préparer des solutions concentrées, soit par pesée directe, soit par dilution de solutions plus concentrées.

Les produits utilisés étaient de pureté analytique et préalablement séchés à l'étuve 24 heures à 120°. Les concentrations furent vérifiées par analyse chimique chaque fois que cela était nécessaire, en particulier pour les sels dont seuls des hydrates sont disponibles dans le commerce.

Les solutions saturées furent préparées de deux façons : d'une part, par pesée directe quand les résultats de solubilité étaient disponibles dans la littérature (32) ; d'autre part, par chauffage et refroidissement de solutions plus concentrées en prenant soin d'éviter la sursaturation. Les résultats donnés par les deux méthodes furent identiques.

Les valeurs des masses moléculaires choisies étaient :

Na Cl	58,45
K Cl	74,55
$Ca Cl_2$	111,--

.../...

II. - 3. - Résultats -

Notre dispositif étalonné, nous l'avons essayé sur une échelle complète de concentration. Nos mesures sur les solutions de chlorure de sodium jusqu'à une concentration de 5,350 molécules / litre à 25°C., ont montré l'accord très satisfaisant de nos résultats avec ceux de J.F. CHAMBERS. L'écart maximum est de 0,3 % (pour 1 m/l.). Nous avons poursuivi les mesures de 5 en 5 degrés jusqu'à 60°C. Il ne nous était pas possible de continuer au-delà de cette température avec le montage à pression atmosphérique. Le reste de l'abaque résistivité - concentration - température sera déterminé dans la troisième partie traitant des mesures sous-pression variable.

Le Tableau (I) rend compte des résultats de résistivité et de conductivité équivalente des solutions de Na Cl pour les concentrations rondes, de 5 en 5 degrés. Ces résultats nous ont permis de construire l'abaque partielle (Courbe I) résistivité - concentration - température et l'abaque correspondante conductivité équivalente - concentration - température (Courbe II). Les résultats à 20°C., ont été obtenus par extrapolation des résultats aux températures supérieures.

La résistivité est exprimée en ohm - cm, Λ en $ohm^{-1}\ cm^{2}\ mole^{-1}$, C en m/l.

Sur le Tableau (II) figurent les résultats relatifs au chlorure de potassium entre 25 et 50°C. de 5 en 5 degrés et jusqu'à la saturation.

Les courbes (III) et (IV) rendent comptent des variations de résistivité et de conductivité équivalente en fonction de la concentration en sel. On voit que la résistivité de Na Cl et K Cl est une fonction régulièrement décroissante de la concentration en sel jusqu'à la saturation.

Il n'en est pas de même pour le chlorure de calcium. Le Tableau (III) représente les résultats relatifs à ce sel dans un large domaine de concentration, entre 0° et 60°C., et les courbes (V) les variations de résistivité en fonction de la concentration. Un minimum de résistivité apparaît pour une concentration en sel, voisine de 2,4 moles/litre. En première approximation, ce minimum semble indépendant de la température. L'incertitude sur les résultats numériques est de 0,5 %.

- TABLEAU I -

- Na Cl -

		20°C		25°C	
C	ppm	ρ	Λ	ρ	Λ
1	58,450	-	-	11,7	85,47
1,5	87,675	9,26	72,-	8,40	79,4
2	116,900	7,35	68,-	6,69	74,7
2,5	146,125	6,30	63,6	5,71	70,0
3	175,350	5,64	59,2	5,08	65,6
3,5	204,575	5,16	55,3	4,67	61,2
4	233,800	4,87	51,4	4,4	57,2
5	292,250	4,50	44,5	4,04	49,4
S	-	4,41	42,5	4	46,8

		30°C		35°C	
C	ppm	ρ	Λ	ρ	Λ
1	58,450	10,45	95,7	9,45	105,8
1,5	87,675	7,60	87,7	6,90	96,6
2	116,900	6,15	81,3	5,62	89,3
2,5	146,125	5,26	76	4,80	83,3
3	175,350	4,70	70,9	4,26	78,2
3,5	204,575	4,27	66,9	3,90	73,2
4	233,800	4,0	62,5	3,66	68,3
5	292,250	3,69	54,1	3,36	59,5
S	-	3,66	51	3,31	56,0

.../...

- TABLEAU I - (Suite) -

- Na Cl -

		40°C		45°C	
C	ppm	ρ	Λ	ρ	Λ
1	58,450	8,67	115,3	8,00	125
1,5	87,675	6,32	105,5	5,81	114
2	116,900	5,15	97	4,70	106,4
2,5	146,125	4,42	90,5	4,1	97,5
3	175,350	3,93	84,7	3,65	91,3
3,5	204,575	3,6	79,4	3,32	86
4	233,800	3,35	74,6	3,10	80,5
5	292,250	3,09	64,7	2,84	70,4
S	-	3,02	60,7	2,79	65,8

		50°C		55°C	
C	ppm	ρ	Λ	ρ	Λ
1	58,450	7,40	135,1	6,85	145,9
1,5	87,675	5,40	123,4	5,0	133,3
2	116,900	4,39	113,8	4,03	124
2,5	146,125	3,77	106,1	3,5	114,2
3	175,350	3,36	99,05	3,14	106,1
3,5	204,575	3,08	92,8	2,87	99,6
4	233,800	2,87	87,1	2,68	93,28
5	292,250	2,64	75,7	2,44	81,9
S	-	2,58	71,04	2,38	76,4

- TABLEAU II -

- K Cl -

		25°C		30°C	
C	ppm	ρ	Λ	ρ	Λ
1	74,550	8,94	111,7	8,21	121,7
1,5	111,825	6,14	108,4	5,67	117,5
2	149,100	4,74	105,4	4,37	114
2,5	186,375	3,90	102,3	3,65	109,6
3	223,650	3,35	99,4	3,11	107
3,5	260,925	2,97	96,4	2,76	103,1
4	298,200	2,67	93,5	2,50	100
S	-	2,59	93,2	2,39	97,8

		35°C		40°C	
C	ppm	ρ	Λ	ρ	Λ
1	74,550	7,57	132	6,70	149,2
1,5	111,825	5,22	127,7	4,90	137,2
2	149,100	4,06	123,1	3,79	132,1
2,5	186,375	3,38	119,0	3,14	127,1
3	223,650	2,90	114,7	2,72	123
3,5	260,925	2,57	111	2,42	118
4	298,200	2,33	107,1	2,19	114
S	-	2,20	103,5	2,02	109,7

- TABLEAU II - (Suite) -

- K Cl -

		45°C		50°C	
C	ppm	ρ	Λ	ρ	Λ
1	74,550	6,40	1	6,0	166,6
1,5	111,825	4,56	146	4,24	156,4
2	149,100	3,54	140,8	3,31	150,8
2,5	186,375	2,97	135,7	2,76	144,8
3	223,650	2,55	131,5	2,39	139,5
3,5	280,925	2,25	126,7	2,14	133,5
4	298,200	2,04	121,7	1,94	128,8
S	-	1,86	116,4	1,73	121,5

- TABLEAU III -

- $Ca\ Cl_2$ - RESISTIVITE -

C	ppm	0°C.	5°C.	10°C.	15°C.
1	111,000	-	-	-	9,32
1,5	166,500	10,3	9,2	8,2	7,5
2	222,000				6,75
2,5	277,500	9,2	8,15	7,35	6,55
3	333,000	-	-	7,7	6,95
3,5	388,500	-	-	8,75	7,6
4	444,000	-	-	-	-
5	555,000	-	-	-	-

C	ppm	20°C.	25°C.	30°C.	35°C.
1	111,000	8,5	7,49	6,76	6,22
1,5	166,500	6,75	6,12	5,63	5,14
2	222,000	6,1	5,44	4,90	4,48
2,5	277,500	5,9	5,24	4,75	4,36
3	333,000	6,15	5,63	5,09	4,65
3,5	388,500	6,8	6,12	5,51	5,04
4	444,000	-	6,91	6,22	5,60
5	555,000	-	11,0	10,0	8,53

- TABLEAU III - (Suite) -

- $CaCl_2$ - RESISTIVITE -

C	ppm	40°C.	45°C.	50°C.	55°C.
1	111,000	5,73	5,34	4,95	4,6
1,5	166,500	4,7	4,36	4,06	3,75
2	222,000	4,09	3,75	3,48	3,30
2,5	277,500	4,01	3,72	3,48	3,25
3	333,000	4,26	3,92	3,63	3,40
3,5	388,500	4,56	4,21	3,87	3,65
4	444,000	5,10	4,61	4,30	3,95
5	555,000	7,60	6,76	5,98	5,50

II. - 4. - Extension des mesures à quelques halogénures de cations divalents -

L'examen des coefficients d'activité moyens, mesuré par R.H. STOKES (38) par la méthode isopiestique, permet de constater deux choses :

- Le coefficient d'activité moyen de Na Cl et K Cl partant par définition de la valeur 1 pour la concentration en sel nulle, passent par un minimum aux faibles concentrations, puis croît régulièrement tout en restant inférieur à l'unité jusqu'à la saturation.

- Inversement, le coefficient d'activité moyen de $Ca\ Cl_2$ partant de la valeur unité, passe par un minimum et croît très rapidement atteignant la valeur de 11,11 pour une molalité de 5. Le coefficient d'activité repasse par la valeur unité pour une molalité sensiblement égale à celle pour laquelle la résistivité est minimum (Courbe N° 6).

Cette remarque nous a amené à mesurer la résistivité de solutions aqueuses d'autres sels dont les coefficients d'activité atteignent des valeurs très élevées (en particulier $Mg\ I_2$ dont le coefficient atteint 113 pour une molalité de 5) (Courbe N° 7). C'est ainsi que nous avons observé des minima de résistivité pour des solutions aqueuses concentrées de $Mg\ Cl_2$, $Mg\ I_2$ et $Mn\ Cl_2$. (Courbe N° 8).

L'existence de telles anomalies n'est signalée que pour les solutions très concentrées de bases fortes ou d'acides forts (39) mais, à notre connaissance, il n'en est pas fait état pour les solutions aqueuses d'halogénures de cations divalents.

- BIBLIOGRAPHIE -

(16) - J.F. CHAMBERS, J.M. STOKES, R.H. STOKES - J. Phys. Chem. (1956) 60 - 985.

(17) - J.F. CHAMBERS - J. Phys. Chem. (1958) 62 - 1136.

(18) - P.J. GELLINGS - Rec. Trav. Chim. PAYS-BAS (1956) 75 - 209.

(19) - SURYANARAYANA - VENKATESAN - Nature (1956) 178 - 1461.

(20) - SURYANARAYANA - VENKATESAN - Acad. Sci. Hung. (1958) 17 - 327.

(21) - SURYANARAYANA - VENKATESAN - Trans. Farad. Soc. (1958) 54 - 11 - 1709.

(22) - CAMPBELL - PATTERSON - Canad. J. Chem. (1958) 36 - 1004.

(23) - CAMPBELL - DEBUS - KARTZMARK - Canad. J. Chem. (1955) 33 - 1508.

(24) - CAMPBELL - KARTZMARK - Canad. J. Res. (1950) 28 B. 43.

(25) - CAMPBELL - GRAY - KARTZMARK - Canad. J. Chem. (1953) 31 - 617.

(26) - CAMPBELL - KARTZMARK - Canad. J. Chem. (1952) 30 - 128.

(27) - WISHAW - R.H. STOKES - J. Am. Chem. Soc. (1954) 76 - 2065.

(28) - M.J. MYSELS - J. of Phys. Chem. (1961) 65 N° 6 - 1081.

(29) - G. JONES - BOLLINGER - J. Am. Chem. Soc. (1935) 57 - 280.

(30) - DEBYE - H. FALKENHAGEN - Phys. Z. (1928) 29 - 121 - 401.

(31) - G. JONES - BRADSHAW - J. Am. Chem. Soc. (1933) 55 - 1780.

(32) - SEIDELL - "Solubilities of ..." - Van Nostrand (NY).

(33) - REGEL - Zhur. Neorg. Khim. (1956) 1, 1271.

(34) - GORDON A. R. et Coll. J. Chem. Phys. (1942) 10 - 126 ; (1943) 11 - 18 ; (1945) 13 - 470, J. Am. Chem. Soc. ; (1953) 75 - 2855.

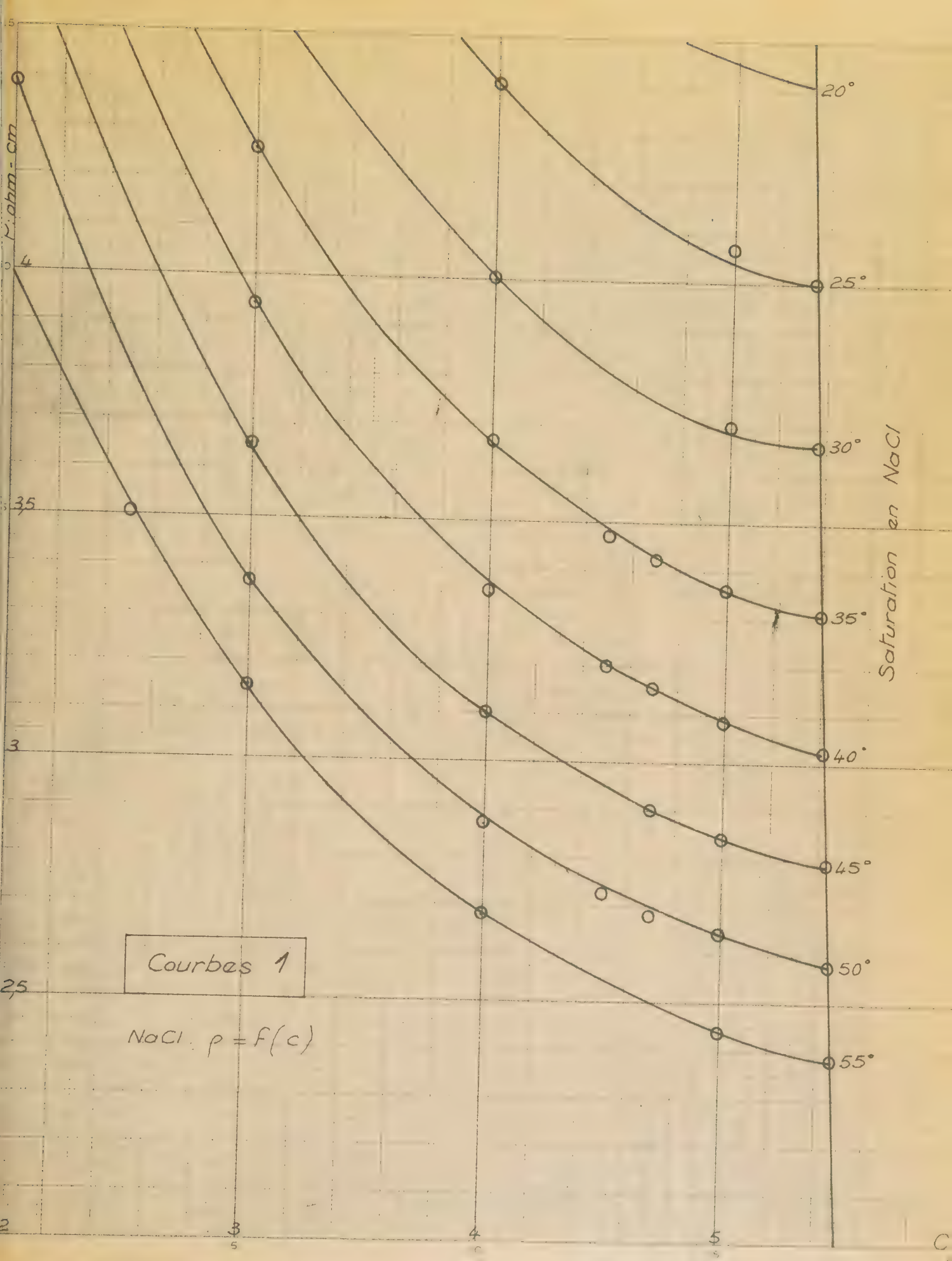
(35) - FEATS - IVES - PRYOR - J. Electrochem. Soc. (1956) 103 - 580.

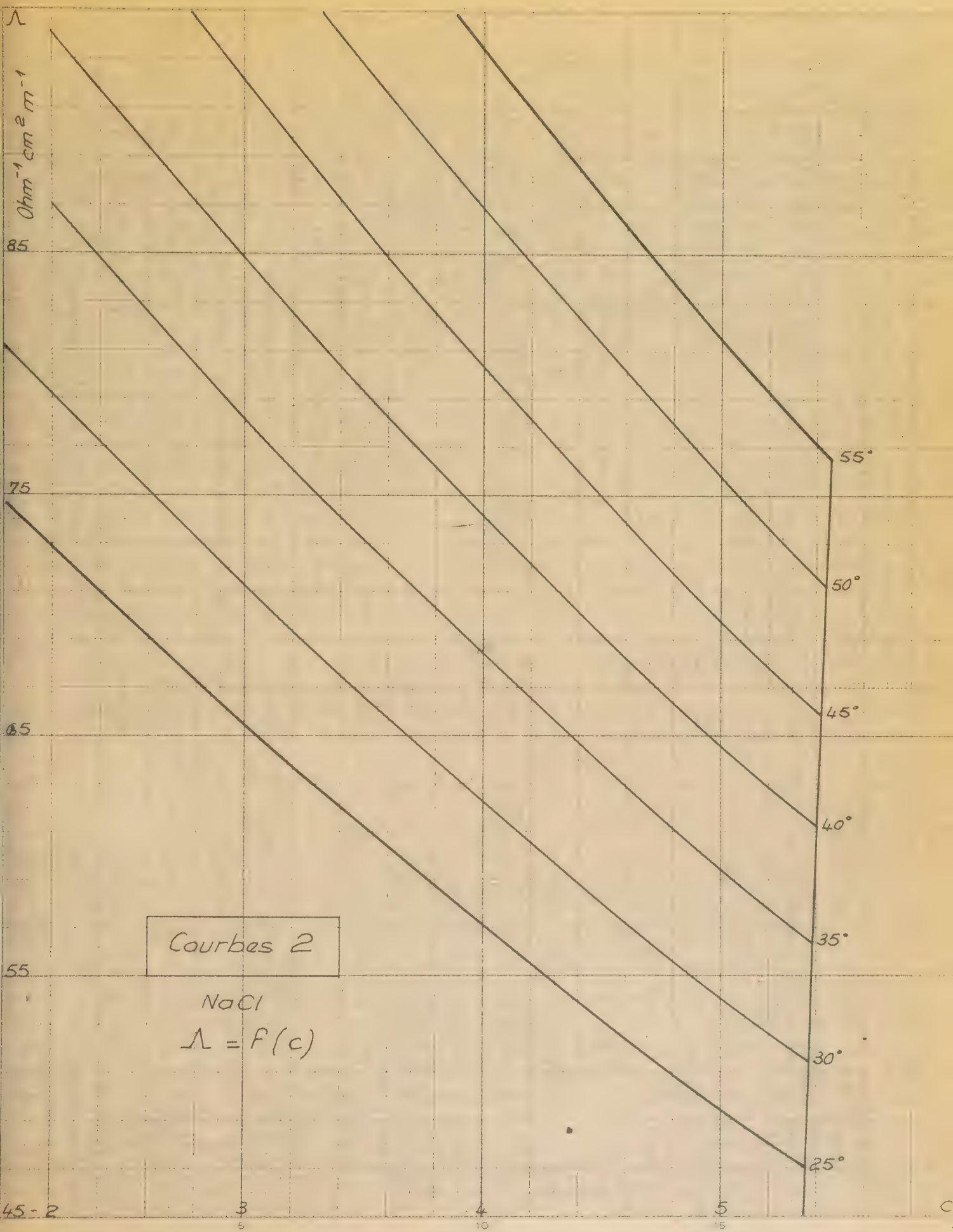
(36) - CALVERT - CORNELIUS - GRIFFITHS et STOCK - J. Phys. Chem. (1958) 62 - 47.

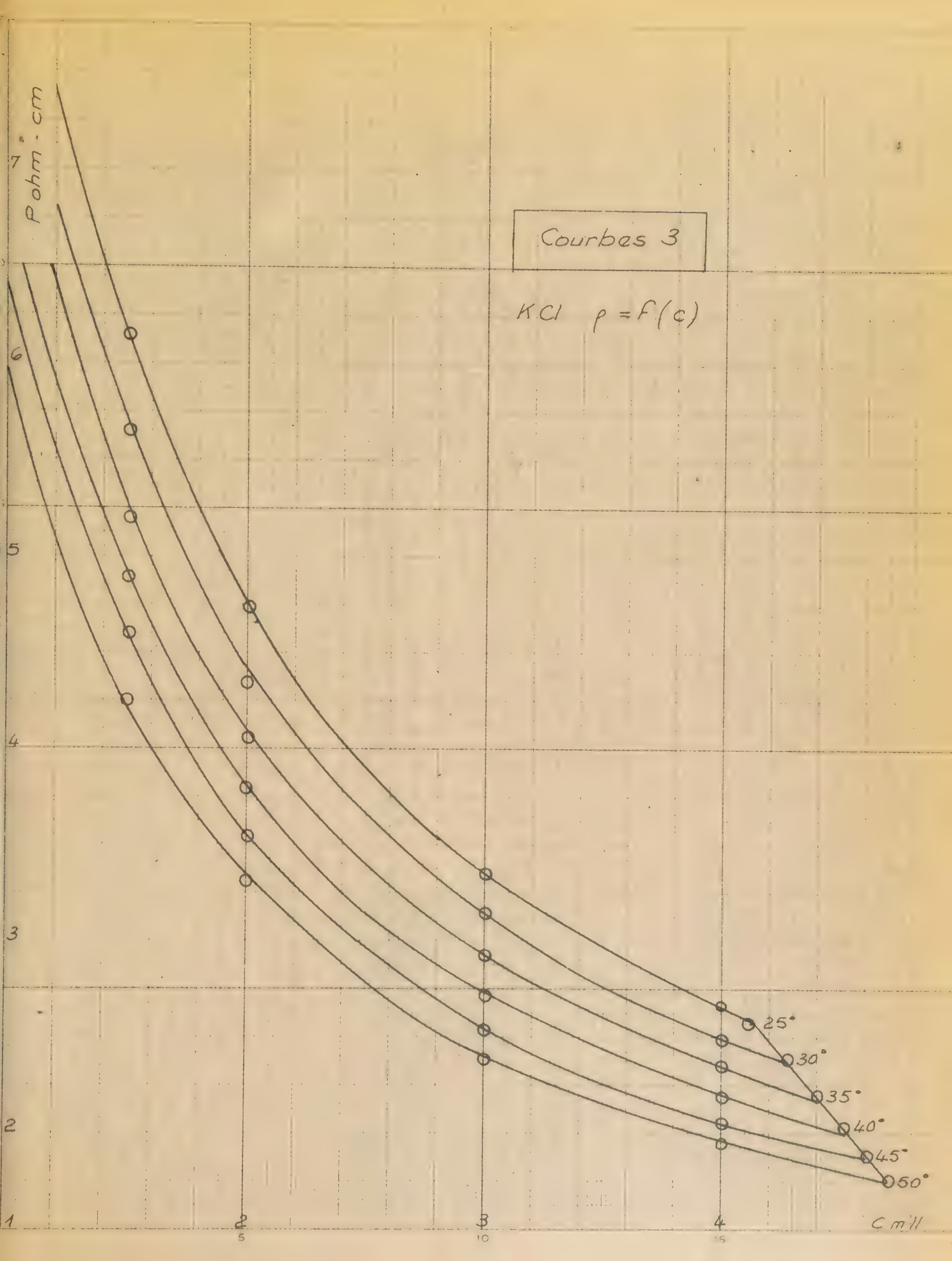
(37) - I. FATT (non publié).

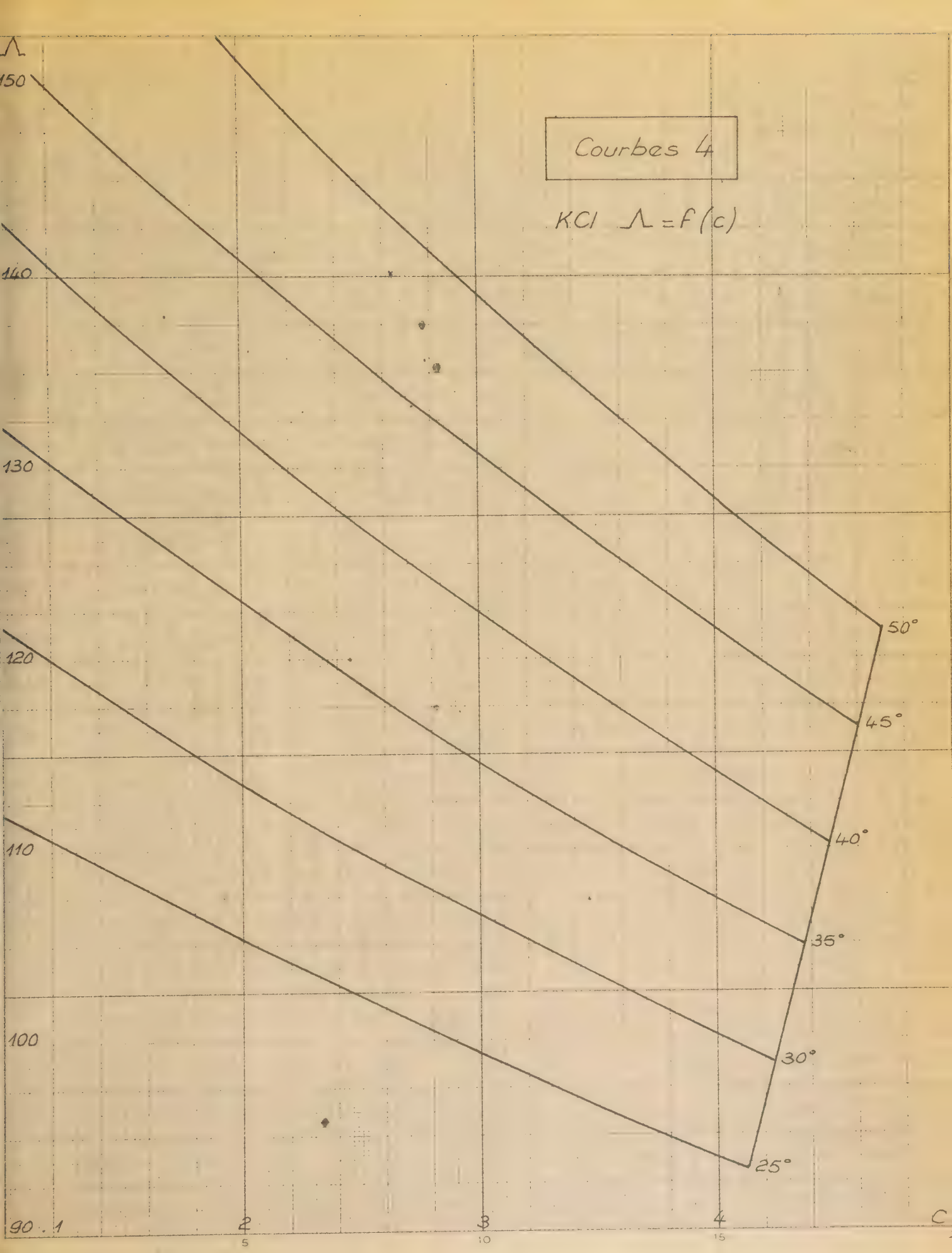
(38) - R.H. STOKES - Trans. Farad. Soc. (1948) 44 - 295.

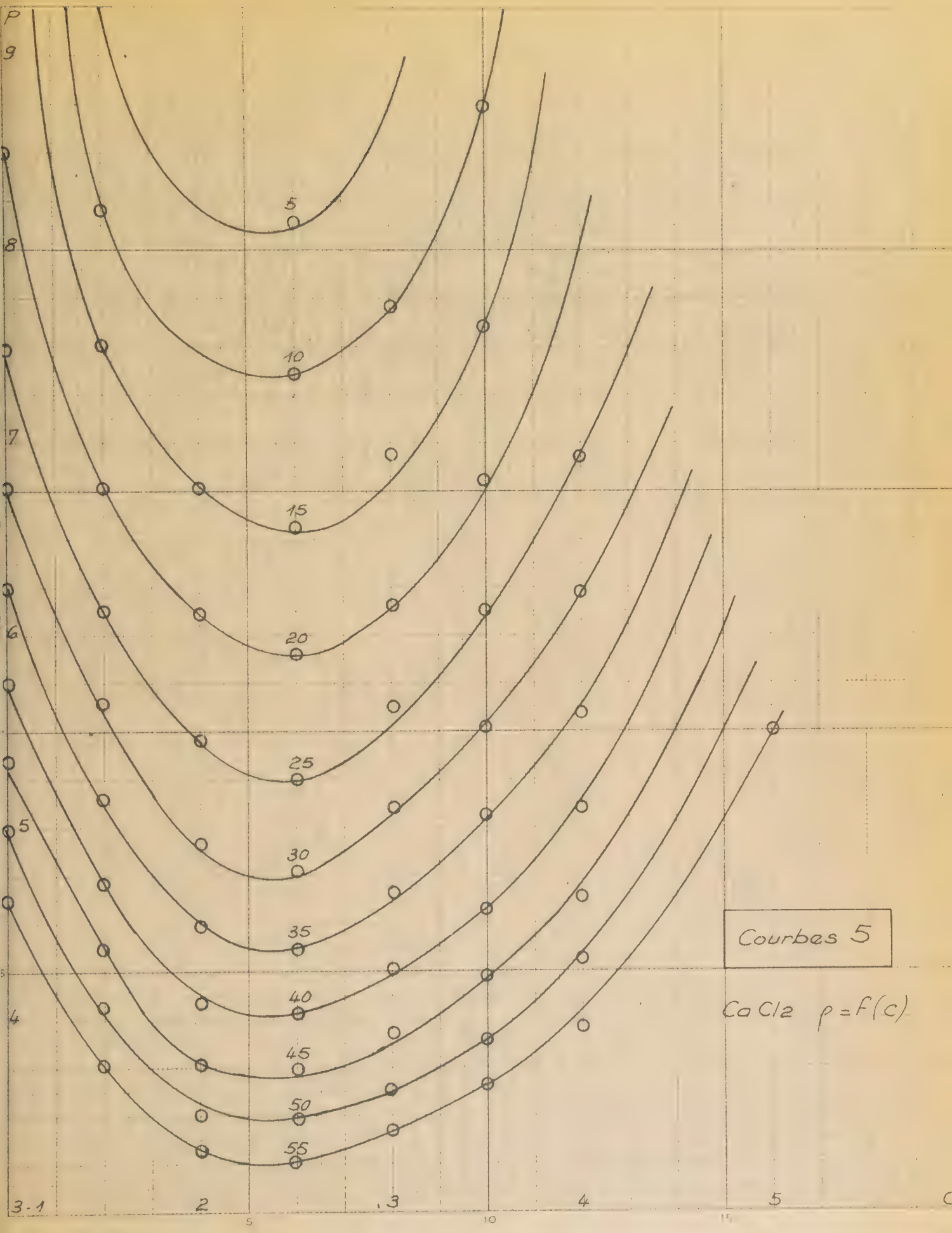
(39) - CAMPBELL - KARTZMARK - BISSET - BEDNAS - Canad. J. Chem. (1953) 31 - 303.

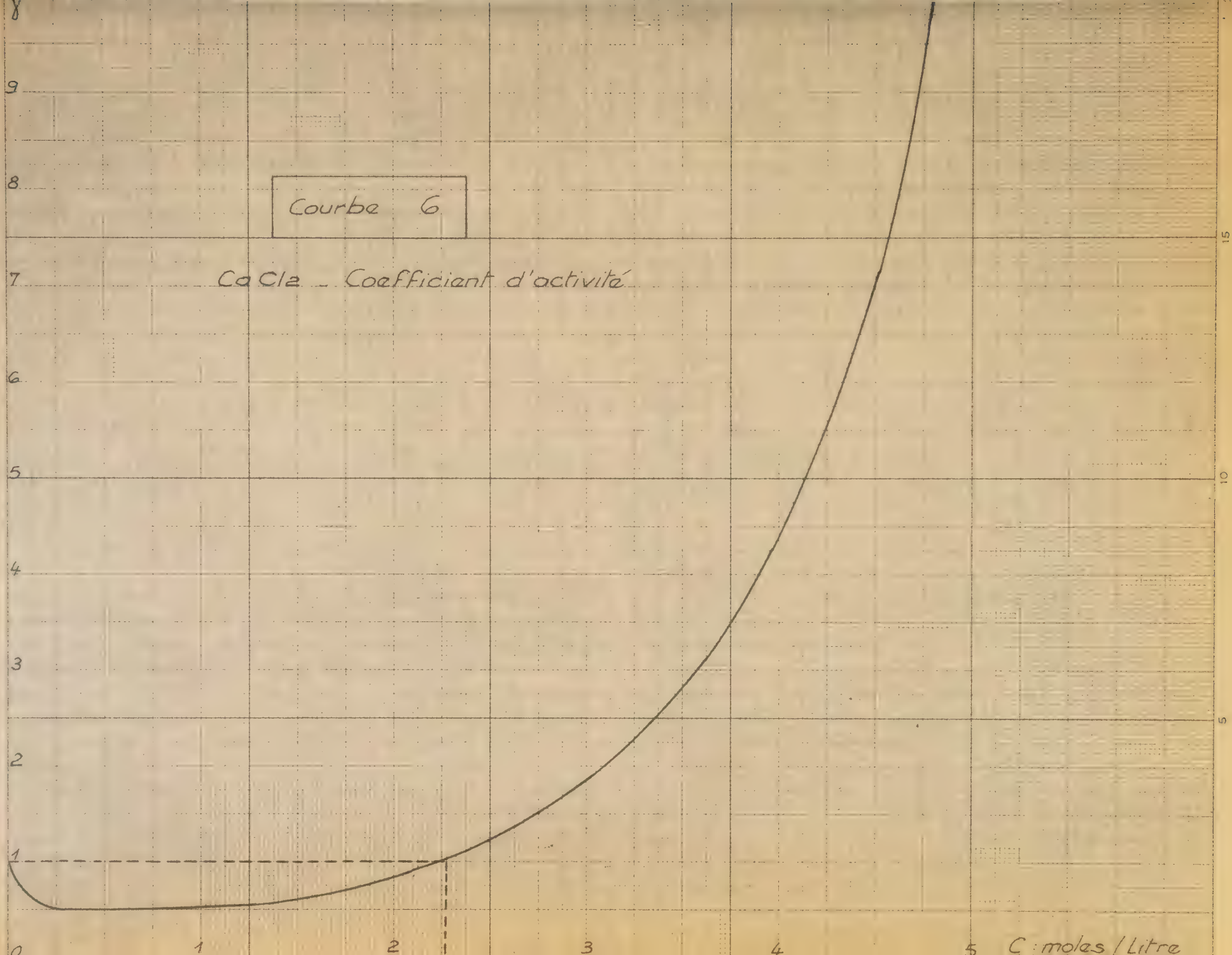

ρ ohm-cm
4
3,5
3
2,5
2
3
4
5
C
Saturation en NaCl
20°
25°
30°
35°
40°
45°
50°
55°
Courbes 1
NaCl ρ = f(c)

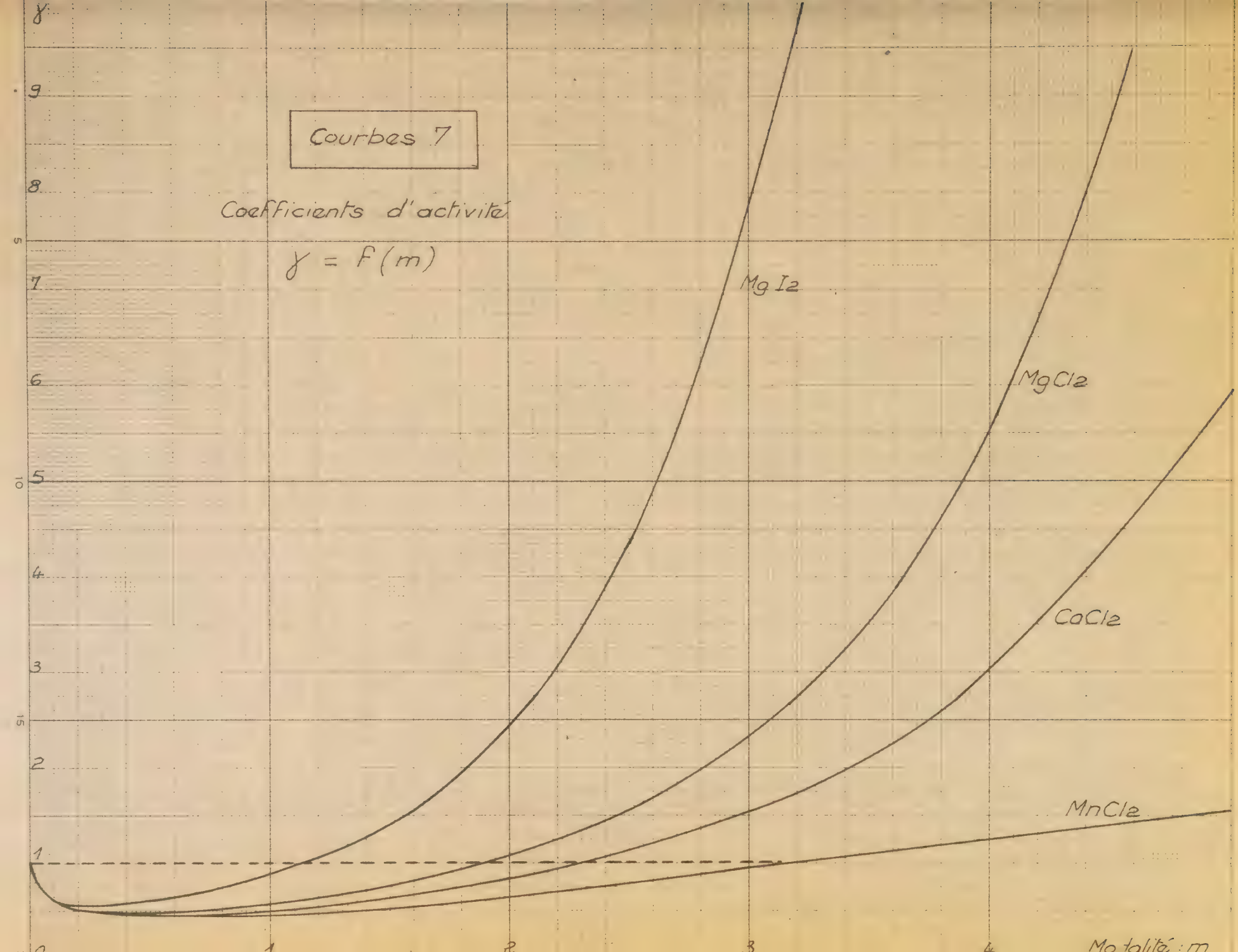

Λ
Ohm⁻¹ cm² m⁻¹
85
75
65
55
55°
50°
45°
40°
35°
30°
25°
Courbes 2
NaCl
Λ = f(c)
45 - 2
3
4
5
5
10
15
C

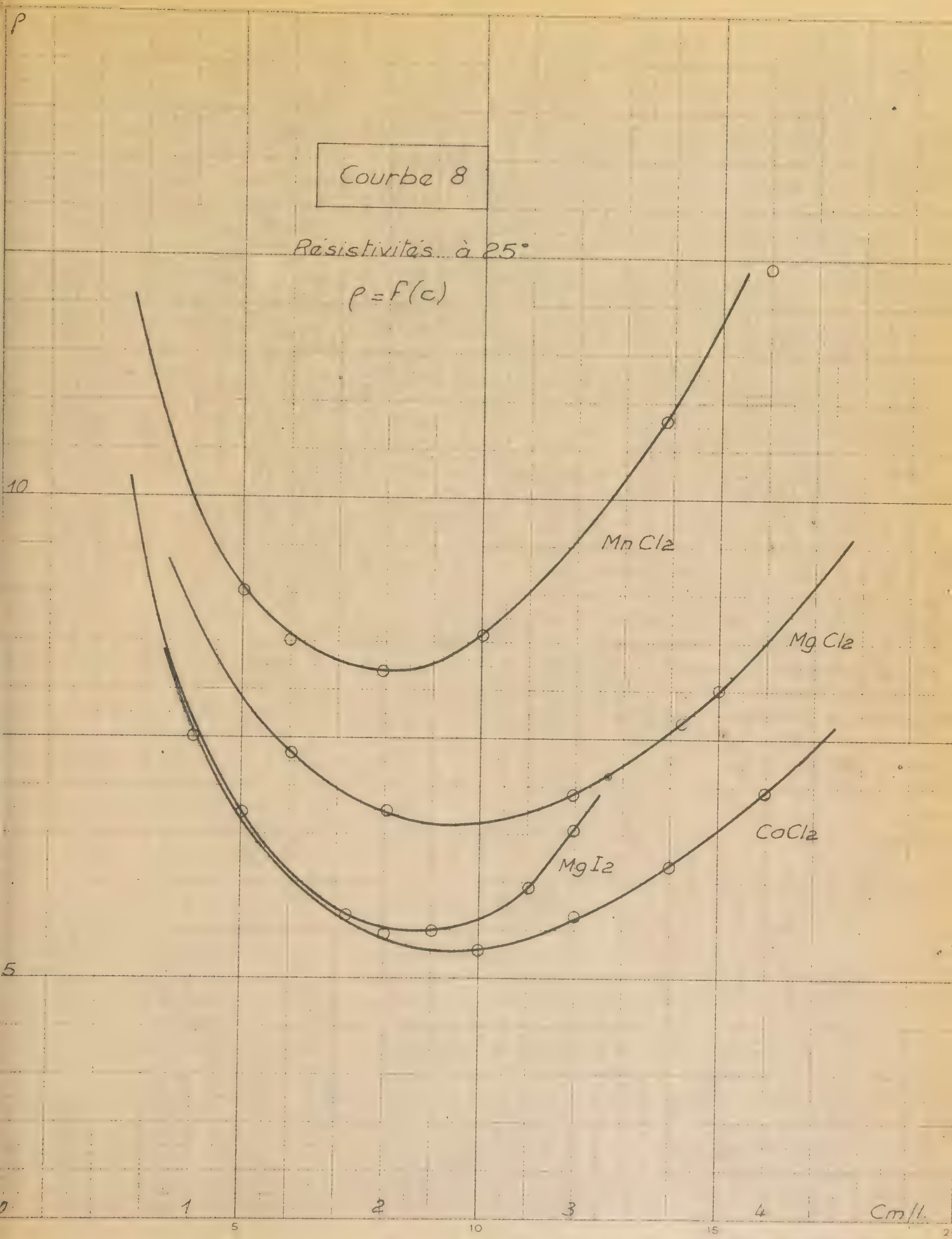

Courbes 3
KCl ρ = f(c)
Ohm · cm
7
6
5
4
3
2
1
25°
30°
35°
40°
45°
50°
2
5
3
10
4
15
C m/l


Courbes 4
KCl Λ = f(c)
Λ
150
140
130
120
110
100
90
1
2
5
3
10
4
15
C
50°
45°
40°
35°
30°
25°


ρ
9
8
7
6
5
4
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
3-1
2
3
4
5
5
10
15
Courbes 5
Ca Cl2 ρ = f(c)


Courbe 6
CaCl2 - Coefficient d'activité
γ
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
1
2
3
4
5
C : moles / Litre
15
10
5


γ
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
1
2
3
4
Molalité : m
Courbes 7
Coefficients d'activité
γ = f(m)
MgI2
MgCl2
CaCl2
MnCl2


ρ
Courbe 8
Résistivités à 25°
ρ = f(c)
10
5
Mn Cl2
Mg Cl2
Mg I2
Co Cl2
0
1
2
3
4
Cm/l.
5
10
15

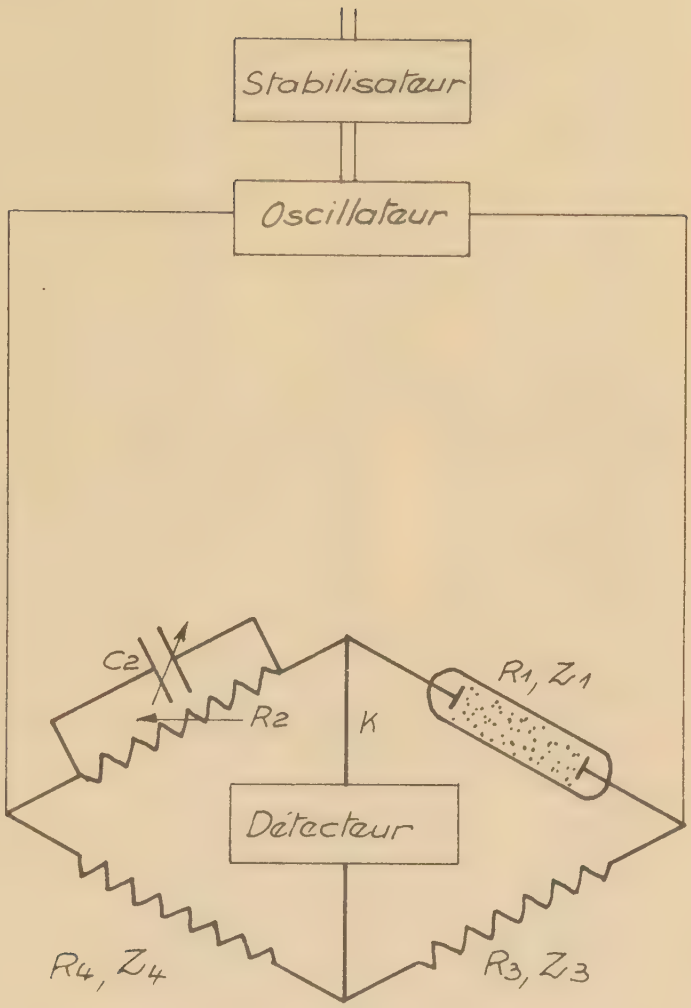
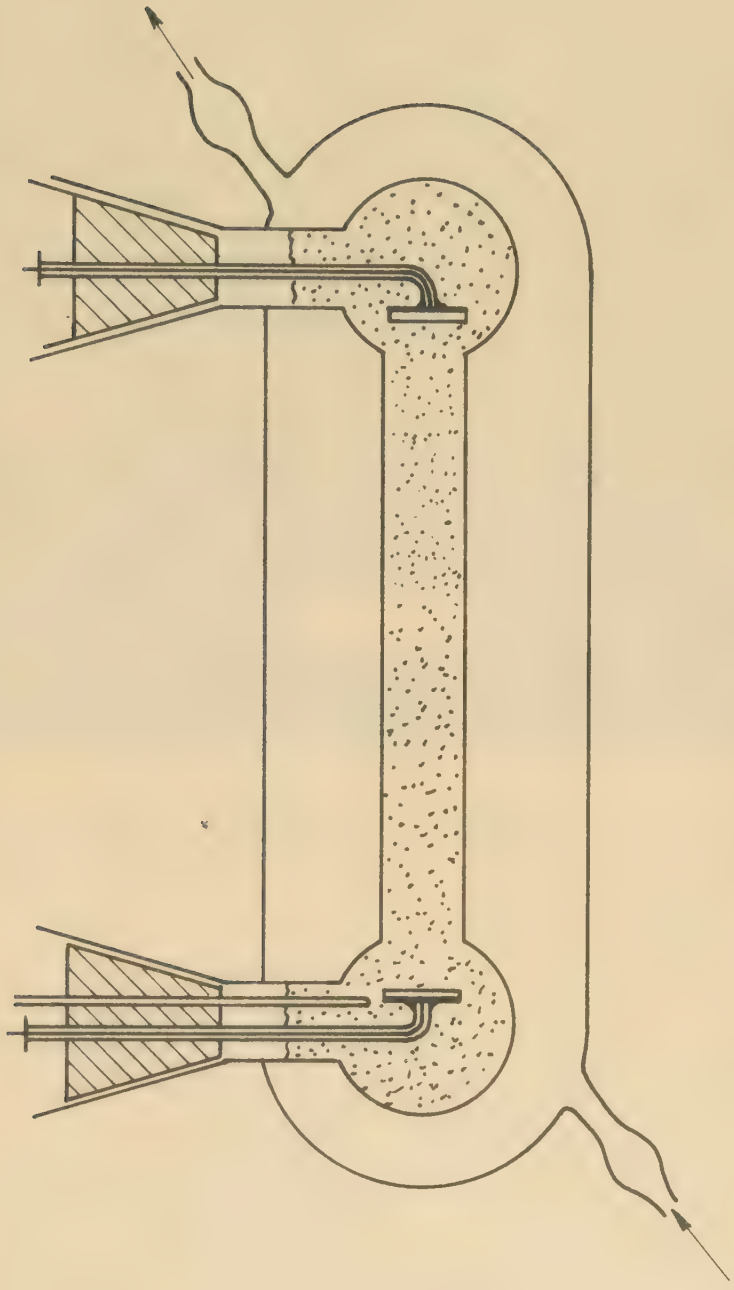

Stabilisateur
Oscillateur
C2
R2
K
R1, Z1
Détecteur
R4, Z4
R3, Z3

Fig. 4

Fig. 5 : Pont de Kohlrausch et Potentiomètre



Cellule de conductivité

Fig. 6

Fig.7 : Cellule de Conductimétrie

CHAPITRE III

- ESSAI D'INTERPRETATION QUALITATIVE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES SOLUTIONS CONCENTREES D'ELECTROLYTES FORTS -

III. - ESSAI D'INTERPRETATION QUALITATIVE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS SUR LES SOLUTIONS CONCENTREES D'ELECTROLYTES FORTS -

1. - Rappel des résultats expérimentaux -

2. - Tentative d'interprétation à partir de l'association des ions -

3. - Tentative d'interprétations à partir de l'hydratation -

a) - Nombres d'hydratation.

b) - Essai de distinction entre eau solvant et eau liée.

c) - Insuffisance des théories proposées pour interprêter les courbes de diffusion.

d) - Mécanisme proposé pour interpréter les courbes de diffusion et de résistivité.

e) - Cas particulier de $Mn\ Cl_2$.

III. - 1. - Rappel des résultats expérimentaux -

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus tant par certains auteurs que par nous-même, on peut retenir les faits caractéristiques suivants qui se manifestent tous en solution très concentrée.

On observe des anomalies dans les courbes de résistivité pour des solutions de :

- $Ca\ Cl_2$ - $Mg\ Cl_2$ - $Mg\ I_2$ et $Mn\ Cl_2$;
- $SO_4\ Zn$ (40) ;
- $Li\ Cl\ O_3$ - $Li\ NO_3$ - $NH_4\ NO_3$ et à un degré moindre $Ag\ NO_3$ (22) (23) (25) (26).

Ces anomalies correspondent, dans la plupart des cas, à des anomalies dans les courbes de coefficient de diffusion global, observées sur :

- $Ca\ Cl_2$ (41) (42) - (Courbe X) ;
- $Mg\ Cl_2$ - $Mn\ Cl_2$ (43) ;
- Li Cl et même Na Cl (44).

Enfin, les courbes représentant les variations de viscosité relative en fonction de la concentration ou la densité, ont mis en évidence des accroissements très importants de viscosité dans le même domaine de concentration pour les solutions de :

- $Ca\ Cl_2$ (42) - (Courbe XI) ; $Mg\ Cl_2$ (43) ;
- $Li\ Cl\ O_3$ - $Li\ NO_3$ - $NH_4\ NO_3$ (22) (23) (25) (26) ;
- Li Cl (44) ;
- $Zn\ SO_4$ (40).

.../...

A partir de ces résultats et de quelques autres que nous signalerons au fur et à mesure que cela sera nécessaire, on peut tenter de formuler une hypothèse permettant de les interpréter. Il est bien évident que les interprétations avancées ici, ne peuvent avoir la prétention d'être définitives par suite du grand nombre d'expériences restant à réaliser dans ce domaine. Mais, il nous semble que la réalisation dépasserait largement le cadre d'une thèse d'Ingénieur Docteur. On peut donc considérer ce que nous avançons comme une hypothèse de travail, susceptible de subir des modifications ultérieures, mais qui paraît suffisante pour interpréter les résultats expérimentaux déjà connus.

Une telle interprétation doit évidemment s'appuyer sur des propriétés communes à toutes les solutions étudiées. En pratique, deux possibilités nous sont donc offertes : tenter une interprétation en faisant intervenir soit les associations ioniques, soit les phénomènes de solvatation. Nous allons successivement envisager les deux hypothèses.

III. - 2. - Tentative d'interprétation à partir de l'association des ions -

L'existence de paires d'ions semble assez clairement démontrée dans les solutions concentrées de $Zn\ SO_4$ et $Mn\ Cl_2$. A priori, il n'est donc pas exclu que cette association soit, au moins partiellement, responsable des anomalies observées.

a) - Cependant, les mesures de densité et d'indice de réfraction (45) sur des solutions de $Mg\ Cl_2$ ont montré que les valeurs obtenues pour la réfraction moléculaire étaient pratiquement indépendantes de la concentration. Or, il nous semble que, en solution concentrée, ces mesures auraient dû nous permettre de déceler les variations de polarisabilité provoquées par la formation de paires d'ions. C'est d'ailleurs l'avis de BOETTCHER (46) qui explique ainsi les variations de réfraction moléculaire observées pour $Ca\ Cl_2$ qui n'apparaissent que pour des concentrations supérieures à 4 M.

b) - Selon STOKES (38), rien dans l'examen des pressions de vapeur et des nombres de transports de ces électrolytes ne permet d'envisager la formation d'ions complexes.

.../...

c) - L'étude calorimétrique conduite par E.V. KISELEVA (45) a permis à cet auteur de conclure à l'absence d'association ionique dans les solutions aqueuses concentrées de $Mg\ Cl_2$.

d) - Les mesures de résistivité sur des solutions d'iodure de cadmium dans lesquelles l'existence d'ions complexes a été reconnue (47) n'ont pas révélé d'anomalies. (Courbe N° IX). Il semble donc bien que la présence de paires d'ions ne puisse à elle seule rendre compte des résultats déjà signalés.

Enfin divers auteurs dont G.S. VERMA (48) ont étudié l'adsorption des ultrasons dans les solutions d'électrolytes. Les résultats peuvent se schématiser de la façon suivante : les solutions dans lesquelles l'existence de paires d'ions a été vérifiée par d'autres méthodes présentent une absorption intense dans un domaine de fréquence compris entre 2.10^4 C/S et 5.10^5 C/S, il s'agit en particulier d'électrolytes de type 2 : 2. Par contre, les solutions dans lesquelles il n'y a vraisemblablement pas de paires d'ions n'absorbent que pour des fréquences de l'ordre de 10^7 C/S. C'est le cas en particulier de $Mg\ Cl_2$.

III. - 3. - Tentative d'explication à partir des phénomènes d'hydratation -

On remarquera que l'on peut classer les sels étudiés en deux catégories :

- ceux qui par cristallisation ne donnent pas d'hydrates ou pas d'hydrates riches et pour lesquels on n'a pas observé d'anomalies de résistivité, à savoir : K Cl, $Cd\ I_2$ et $NH_4\ Cl$.

- ceux qui peuvent donner des hydrates riches et pour lesquels des anomalies ont été observées : $Ca\ Cl_2$ - $Mg\ Cl_2$ - $Mg\ I_2$ - $Mn\ Cl_2$.

Les solutions de Na Cl constituent le trait d'union entre ces deux catégories, car si l'on n'observe pas de minimum de résistivité, par contre VITAGLIANO (44) a signalé l'existence d'un

faible maximum dans la courbe représentant les variations de coefficient de diffusion en fonction de la concentration.

Un examen un peu plus attentif montre que ces sels possèdent en général un cation que l'on considère comme hydraté. C'est le cas pour les ions tels que Ca^{++}, Mg^{++}, Mn^{++}, Li^{+} et même Na^{+} puisque l'on a tendance à considérer que la limite entre les ions hydratés et non hydratés passe entre le sodium et le potassium. Par contre, pour les solutions de $NH_4 NO_3$ et $Ag NO_3$ selon CAMPBELL (26) ce serait l'anion qui serait hydraté.

D'autre part, les extrémums observés sont toujours situés dans le domaine de concentration où le coefficient d'activité repasse par la valeur unité. D'après STOKES (38) et DINGEMANS (49), c'est justement l'hydratation qui serait responsable de la valeur anormalement élevée prise par le coefficient d'activité de certains des sels qui nous intéressent.

a) - Nombres d'hydratation -

Il est difficile de rendre compte quantitativement de l'hydratation. On appelle, généralement, "nombre d'hydratation": h, le nombre total de molécules d'eau fixées en une ou plusieurs couches, sur un ion, en supposant que le phénomène soit entièrement d'origine électrostatique et la conséquence de la polarité du solvant. De nombreuses méthodes ont été mises en oeuvre pour essayer d'approcher ces nombres d'hydratation mais, malheureusement les divers résultats présentent des écarts considérables entre eux suivant la méthode utilisée. Toutefois, on peut prendre en considération plusieurs méthodes qui ont donné des résultats assez concordants.

Partant de l'équation de DEBYE et HUECKEL reliant le coefficient d'activité d'un sel en solution à la concentration, R.H. STOKES et ROBINSON (50) ont établi une relation entre le coefficient d'activité du soluté hydraté et celui du soluté en négligeant l'hydratation. Cette relation renferme deux paramètres :

- a : distance moyenne minimum d'approche des ions, paramètre que l'on retrouve dans toutes les équations de conductivité en solution concentrée.

- h : le nombre d'hydratation moléculaire.

Beaucoup d'autres méthodes ont été mises en oeuvre. Nous citerons : les mesures de diffusion et de viscosité, qui donnent des résultats beaucoup plus faibles que les autres ; les mesures de mobilité à partir de la formule classique de G.G. STOKES, la formule de EINSTEIN, qui donne les nombres d'hydratation "hydrodynamiques", et enfin l'utilisation des isothermes d'adsorption de BRUNAUER - EMMETT - TELLER (51) pour les solutions sursaturées. Le Tableau IV résume les divers résultats :

- TABLEAU IV -

	1	2	3	4	5
Li Cl	7,1	6,3	7 (Li^+)	-	3- 4 (Li^+)
Na Cl	3,5	3,5	5 (Na^+)	4	2- 3 (Na^+)
K Cl	1,9	0,6	-	-	-
$Mg Cl_2$	13,7	-	12 (Mg^{++})	-	9-10 (Mg^{++})
$Ca Cl_2$	12	-	10 (Ca^{++})	8	-
$Mg I_2$	19	-	-	-	-
$Mn Cl_2$	11	-	-	-	-

1 - Activité -
2 - Diffusion -
3 - Mobilité -
4 - B. E. T. -
5 - EINSTEIN -

Les colonnes (3) et (5) donnent les nombres d'hydratation ioniques, les autres les nombres d'hydratation moléculaires. Dans le cas des chlorures, l'hydratation de l'anion est négligeable vis-à-vis de celle du cation, l'anion Cl^- ayant un rayon ionique proche à 2 Å. Ces résultats sont conformes aux règles de FAJANS, qui prévoient une solvatation proportionnelle à la charge du cation et inversement proportionnelle à sa taille.

.../...

b) - Essai de distinction entre eau solvant et eau liée -

Pour bien montrer à quel point cette hydratation est importante en solution très concentrée, nous avons essayé d'évaluer la concentration en eau libre dans la solution en tenant compte de l'hydratation.

Dans le cas du chlorure de calcium, nous avons choisi pour h, la valeur la plus forte, c'est-à-dire, celle obtenue par ROBINSON et STOKES d'après les mesures d'activité, soit : 12. En supposant que h, reste constant quelle que soit la concentration, nous avons construit la courbe rendant compte des variations de concentration en eau "libre" en fonction de la concentration en sel (Courbe N° XIII). La variation est sensiblement linéaire mais la pente est extrêmement forte ; pour une concentration de 4 moles par litre, il n'y aurait plus d'eau "libre" en solution. La même courbe relative à Na Cl, en prenant h = 4 (Courbe N° XIV) montre que même à la saturation, il reste 28 molécules d'eau libres en solution.

Il est donc certain que le nombre d'hydratation de $Ca\ Cl_2$ égal à 12 aux fortes dilutions, ne peut être considéré comme constant en solution concentrée. Ceci est bien en accord avec l'équation des coefficients d'activité de ROBINSON et STOKES. Cette équation, en effet, n'est applicable que pour une force ionique inférieure à 4, soit une concentration de 1,3 moles/litre.

c) - Insuffisance des théories proposées pour interpréter les courbes de diffusion -

L'ensemble de ces constatation nous a donc amené à penser que les phénomènes d'hydratation n'étaient peut être pas étrangers à l'existence des anomalies observées sur les courbes de résistivité, de diffusion et de viscosité. Nous allons voir tout d'abord comment il nous semble possible d'expliquer qualitativement les variations du coefficient de diffusion en fonction de la concentration.

Considérons la courbe (N° X), relative au chlorure de calcium. Nous rappelerons que suivant R.H. STOKES et R.A. ROBINSON

.../...

le coefficient de diffusion global d'un sel peut être considéré comme le produit de deux facteurs :

- un facteur A que nous appelerons "facteur cinétique" et qui dépend en particulier de la mobilité des ions, donc de la viscosité du milieu ;

- un facteur dit "thermodynamique" que l'on peut expliciter et qui n'est autre que :

$$1 + \frac{d \text{ Log } \gamma}{d \text{ Log } C}$$

Au total donc nous écrivons :

$$D = A \left(1 + \frac{d \text{ Log } \gamma}{d \text{ Log } C}\right)$$

Cette décomposition est quelque peu arbitraire, mais nous la conserverons puisque c'est celle qui est adoptée généralement. On admet habituellement que la forme de la première partie de la courbe D = f (C) est déterminée par les variations du facteur thermodynamique. Autrement dit, on admet que les variations de A sont faibles devant celles de :

$$1 + \frac{d \text{ Log } \gamma}{d \text{ Log } C}$$

On sait, en effet, que lorsque la concentration croît, le coefficient d'activité décroît à partir de la valeur unité qui est la sienne pour une concentration nulle, passe par un minimum, puis croît plus ou moins rapidement et dépassant l'unité, peut atteindre des valeurs considérables. Il en résulte évidemment des variations importantes de d Log γ /d Log C et l'on constate que cette première partie de la courbe du coefficient de diffusion suit bien sensiblement la courbe γ = f (C).

.../...

Cependant, au-delà du point d'inflexion de la courbe, il n'est plus possible d'interpréter ainsi la courbe D = f (C). En effet, celle-ci s'infléchit vers le bas tandis que la courbe γ = f (C) croît de plus en plus vite. Il peut donc en conclure que l'on ne peut plus négliger les variations du facteur cinétique A ; ce sont au contraire les variations de ce facteur, provoquée par une modification de la mobilité efficace des ions, c'est-à-dire, celle qu'ils ont effectivement dans le milieu étudié, qui doivent maintenant devenir prépondérantes.

d) - Mécanisme proposé pour interpréter les courbes de diffusion et de résistivité -

Pour tenter de déceler le mécanisme de cette variation, examinons en détail le processus de déplacement de l'ion au cours de la diffusion.

Il résulte de la charge électrique portée par l'ion considéré, un champ électrique dans lequel les dipôles constitués par les molécules d'eau vont s'orienter. Ainsi se constituera une succession de couches d'hydratation dont les molécules sont d'autant plus libres de se mouvoir qu'elles sont plus éloignées de la charge responsable du champ électrique. On admet habituellement que seules les molécules de la première couche d'hydratation sont assez énergiquement liées à l'ion pour l'accompagner dans son déplacement ; les autres couches se reforment au cours de la migration par orientation convenable des molécules qui à un instant donné se trouvent au voisinage de l'ion diffusant. C'est d'ailleurs ainsi que l'on explique que les valeurs des nombres d'hydratation obtenues à partir des mesures de diffusion sont toujours inférieures à celles obtenues par d'autres méthodes (cf. Tableau N° IV).

Dans ce qui va suivre, nous limiterons le raisonnement à la deuxième couche afin de clarifier l'exposé et parce que cette couche peut encore être considérée comme nettement orientée malgré l'effet écran de la première. Mais, il n'est pas exclu que d'autres couches d'hydratation puissent intervenir bien que leur effet nous semble moins important.

Le déplacement de l'ion hydraté s'accompagne donc en définitive d'une dissipation d'énergie nécessaire pour produire la réorientation des molécules d'eau. On conçoit aisément que tant que la concentration en ion hydraté est assez faible pour que l'ion ne rencontre, au cours de son déplacement, que des molécules d'eau non soumises (ou en tout cas, de façon négligeable) au champ électrique résultant de la présence d'ions voisins, cette dissipation d'énergie sera sensiblement indépendante de la concentration.

Par contre, lorsque la solution est suffisamment concentrée pour que certaines de ces molécules se trouvent déjà soumises au champ électrique d'ions du même type que celui qui nous intéresse - et se trouvent donc de ce fait orientées à un instant donné dans une direction privilégiée - il est facile de concevoir que la réorientation nécessitera une dépense d'énergie supplémentaire, d'autant plus élevée que les champs directeurs dus aux autres ions seront plus intenses, donc que la solution sera plus concentrée. Certains auteurs (50) ont même pensé qu'il pouvait exister dans les solutions concentrées et sursaturées des structures semi-cristallines préfigurant la structure du sel cristallisé. C'est dans cette optique que BECK (52) a tenté des mesures de rayons X sur des solutions concentrées de Li Cl et Li Br, mesures qui l'ont amené à conclure à l'existence de telles structures.

Toujours est-il que la résistance du milieu au déplacement de l'ion sera d'autant plus grande que cette dissipation d'énergie sera importante et nous devrons alors constater un accroissement important de la viscosité et par suite, une diminution du coefficient de diffusion.

Il est bien évident que cet accroissement de viscosité, s'il est assez important, va provoquer une diminution considérable de mobilité des ions de la solution.

Cet effet sera d'autant plus intense que la solution sera plus concentrée et on peut donc aboutir à cette conclusion surprenante à première vue et cependant confirmée expérimentalement : l'augmentation du nombre de transporteurs de charges n'entraîne pas nécessairement une augmentation de conductivité spécifique de la solution, mais peut au contraire, entraîner une augmentation de résistivité de cette solution au-delà d'une certaine concentration.

Cette représentation simple a l'avantage de permettre l'interprétation simultanée des courbes de diffusion de conductivité et de viscosité. On pourra lui reprocher de ne pas tenir compte de certains phénomènes qui se manifestent pour des concentrations plus faibles, en particulier l'effet électrophorétique. Nous pensons que, si ces effets sont importants en solutions peu concentrée, ils peuvent par contre être négligés dans une première interprétation qualitative en solution très concentrée.

Dans l'étude des courbes de diffusion ou de résistivité, l'effet ralentisseur, l'hydratation, est en compétition avec un effet antagoniste qui est soit la variation de d Log γ/d Log C : soit l'augmentation du nombre de transporteurs de charges. Ainsi, il semble que l'on devrait obtenir plus de renseignements en étudiant la diffusion des ions en milieu homogène, ainsi que la conductivité équivalente.

La Courbe (XV) représente les variations de conductivité équivalente en fonction du logarithme de la concentration en $Ca\,Cl_2$. Ce mode de représentation permet de mettre en évidence une variation sensiblement linéaire de Λ avec Log C, à partir d'une certaine concentration, ainsi que cela a déjà été signalé par CAMPBELL (23). D'autre part, on observe bien un changement de pente correspondant au minimum de résistivité. Enfin, on remarquera les valeurs exceptionnellement faibles de la conductivité équivalente au voisinage de la saturation. Des mesures de coefficient de diffusion propre des ions de la solution a été réalisé en particulier par WANG (53) pour les solutions de $Ca\,Cl_2$ (Courbe XVI).

En solution diluée, il n'apparait plus le minimum observé pour le coefficient de diffusion global. Ceci est dû au fait que contrairement à ce coefficient, le coefficient de diffusion propre ne dépend pas du coefficient d'activité et est donc indépendant de ses variations avec la concentration. Lorsque la concentration augmente, le coefficient de diffusion propre diminue assez rapidement par suite de l'effet que nous avons déjà signalé. On constate d'ailleurs, que le changement de pente observé coïncide avec la zone où l'on note l'augmentation de viscosité.

Il en résulte que la détermination des coefficients de diffusion propre en solution concentrée paraît être une méthode la plus simple pour étudier ce phénomène et l'on ne peut que regretter de ne pas trouver davantage de résultats dans la littérature.

e) - Cas particulier des solutions de chlorure de manganèse -

Le cas des solutions de $Mn\ Cl_2$ est à étudier à part. En effet, ce sel présente une courbe $D = f^{2}(C)$ différente de $Ca\ Cl_2$ et $Mg\ Cl_2$ (43). On n'observe plus deux extrémums nets mais un palier qui occupe l'intervalle de concentrations dans lequel on aurait pu penser trouver ces extrémums. R.H. STOKES (38) a signalé que la courbe $\gamma = f(C)$ de ce sel, croîssait très lentement à partir du minimum. Nous pensons justement que là réside l'explication du palier de la courbe de diffusion. D'après ce que nous avons déjà développé, un accroissement faible de $\frac{d\ Log\ \gamma}{d\ Log\ C}$ doit entraîner un faible accroissement de D en fonction de C ; la décroissance du facteur cinétique en fonction de la viscosité pourra se faire sentir pour des concentrations plus faibles. Il en résultera un palier remplaçant les deux extrémums, puis la décroissance de D aux fortes concentrations. D'autres expériences conduisant à des résultats analogues seraient néanmoins nécessaires pour permettre d'avancer une conclusion définitive.

°

° °

En conclusion, on peut dire que l'hypothèse faite de donner pour origine du comportement conductimétrique anormal de certaines solutions concentrées, les phénomènes de solvatation, trouve à son appui des faits expérimentaux incontestables. L'hydratation est le phénomène principal mais cela ne signifie pas qu'il est nécessairement le seul.

Ainsi des mesures faisant appel à la résonance magnétique nucléaire réalisées par JACKSON, LEMONS et TAUBE (54) ont permis de faire la distinction entre l'eau liée et l'eau solvant. La précision de leurs mesures ne leur a toutefois pas permis de déterminer les nombres d'hydratation. D'autre part, pour des concentrations supérieures à 5 M, SHOOLERY et ALDER (55), par la même méthode, interprêtent leurs résultats en admettant la dislocation de la première couche d'hydratation. Il est donc certain qu'une étude analogue dans le domaine de concentration qui nous intéresse serait très profitable. Malheureusement, les deux groupes de chercheurs que nous venons de citer pensent que la sensibilité de leur appareillage n'est pas suffisante.

- BIBLIOGRAPHIE -

(40) - CANUKVADZE - KARTOZIJA - KUBLASHVILI - Trudy Kutaïskogo Sel'skokhozjajstvennogs Instituta (1957) II.

(41) - HALL - WISHAW - STOKES - J. Am. Chem. Soc. (1953) 75 - 1556.

(42) - LYONS - RILEY - J. Am. Chem. Soc. (1954) 76 - 5216.

(43) - Résultats obtenus dans le Laboratoire du Professeur SALVINIEN (à publier).

(44) - V. VITAGLIANO - Gazz. Chim. Ital. (1960) 90 - 876.

(45) - E.V. KISELEVA - Nauch Doklady Vysshei Shkoly Khim i Khim Tekhnol (1958) 621.

(46) - C.J. BOETTCHER - Rec. Trav. Chim. (1946) 65 - 39.

(47) - BATES - VOSBURGH - J. Am. Chem. Soc. (1938) 60 - 137.

(48) - G.S. VERMA - Rev. Modern. Phys. (1959) 31 - 1.052.

(49) - P. DINGEMANS - Chem. Weekblad (1960) 56 - 445.

(50) - R.H. STOKES - R.A. ROBINSON - J. Am. Chem. Soc. (1948). 70 - 1870.

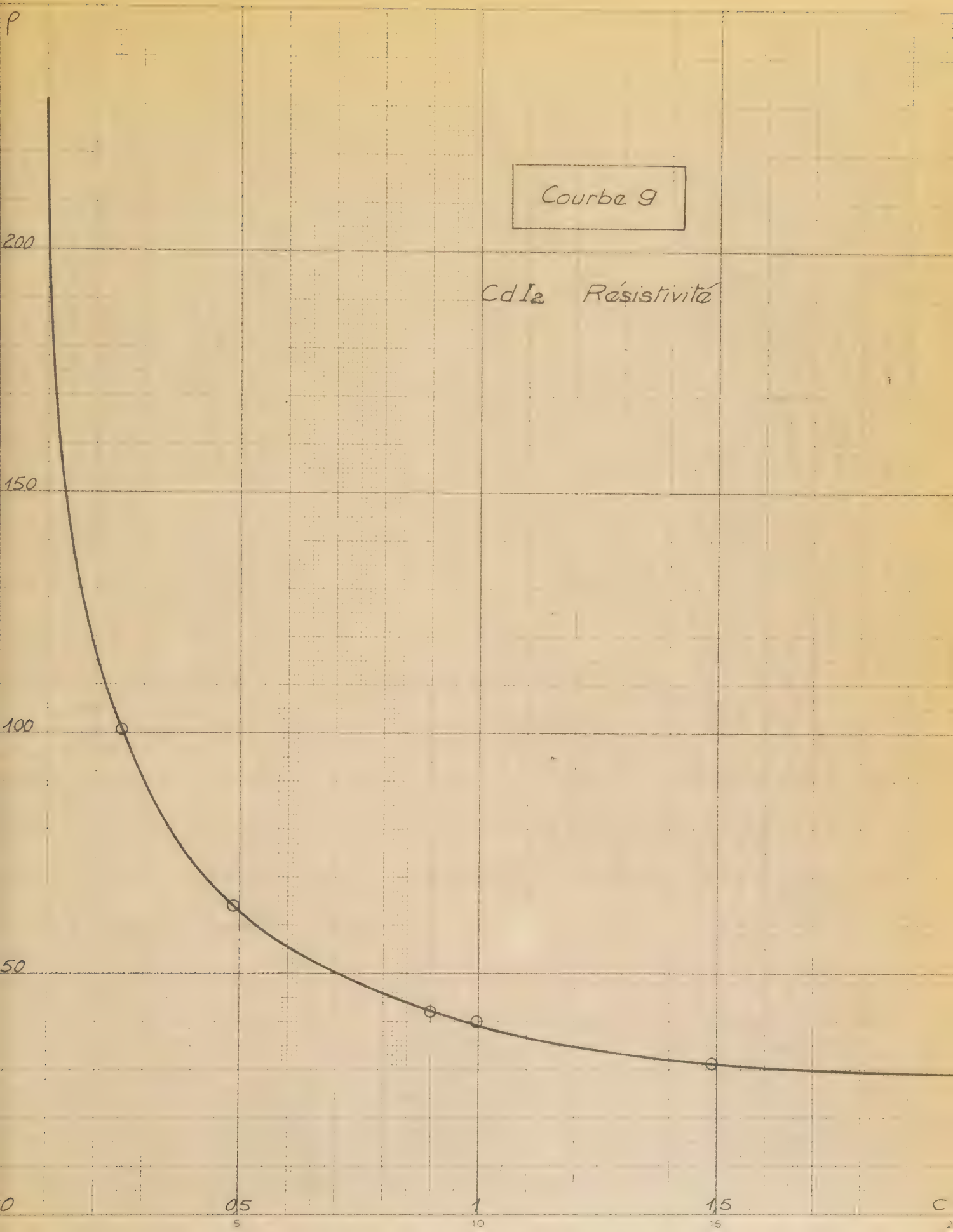
(51) - BRUNAUER - EMMETT - TELLER - J. Am. Chem. Soc. (1938) 60 - 309.

(52) - J. BECK - Physik. Z. (1939) 40 - 474.

(53) - J. H. WANG - J. Am. Chem. Soc. (1953) 75 - 1769.

(54) - J. JACKSON - J. LEMONS - H. TAUBE - J. Chem. Phys. (1960) 32 - 553.

(55) - SCHOOLERY - ALDER - J. Chem. Phys. (1955) 23 - 805.


ρ
Courbe 9
CdI2 Résistivité
200
150
100
50
0
0,5
1
1,5
C
5
10
15

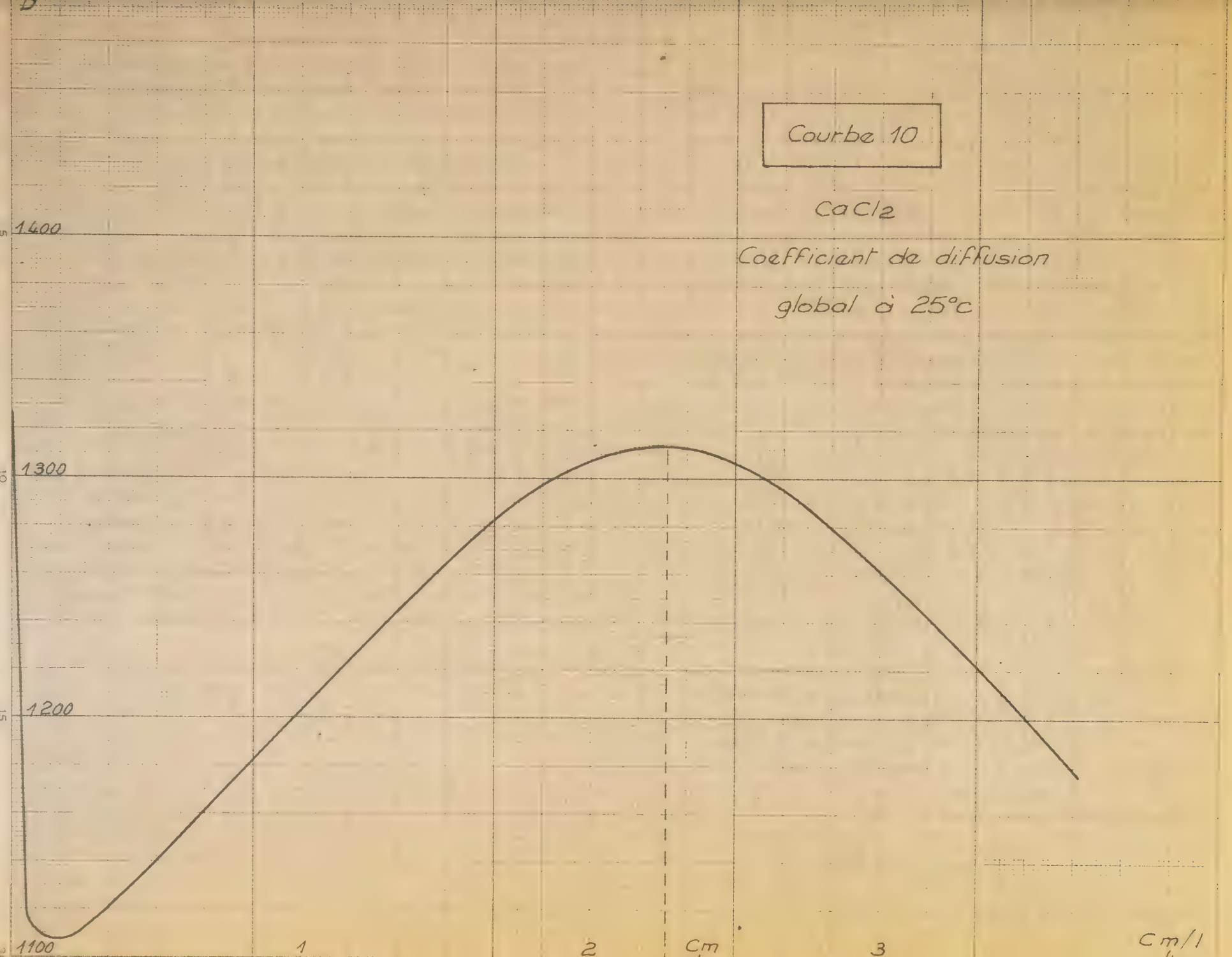
D

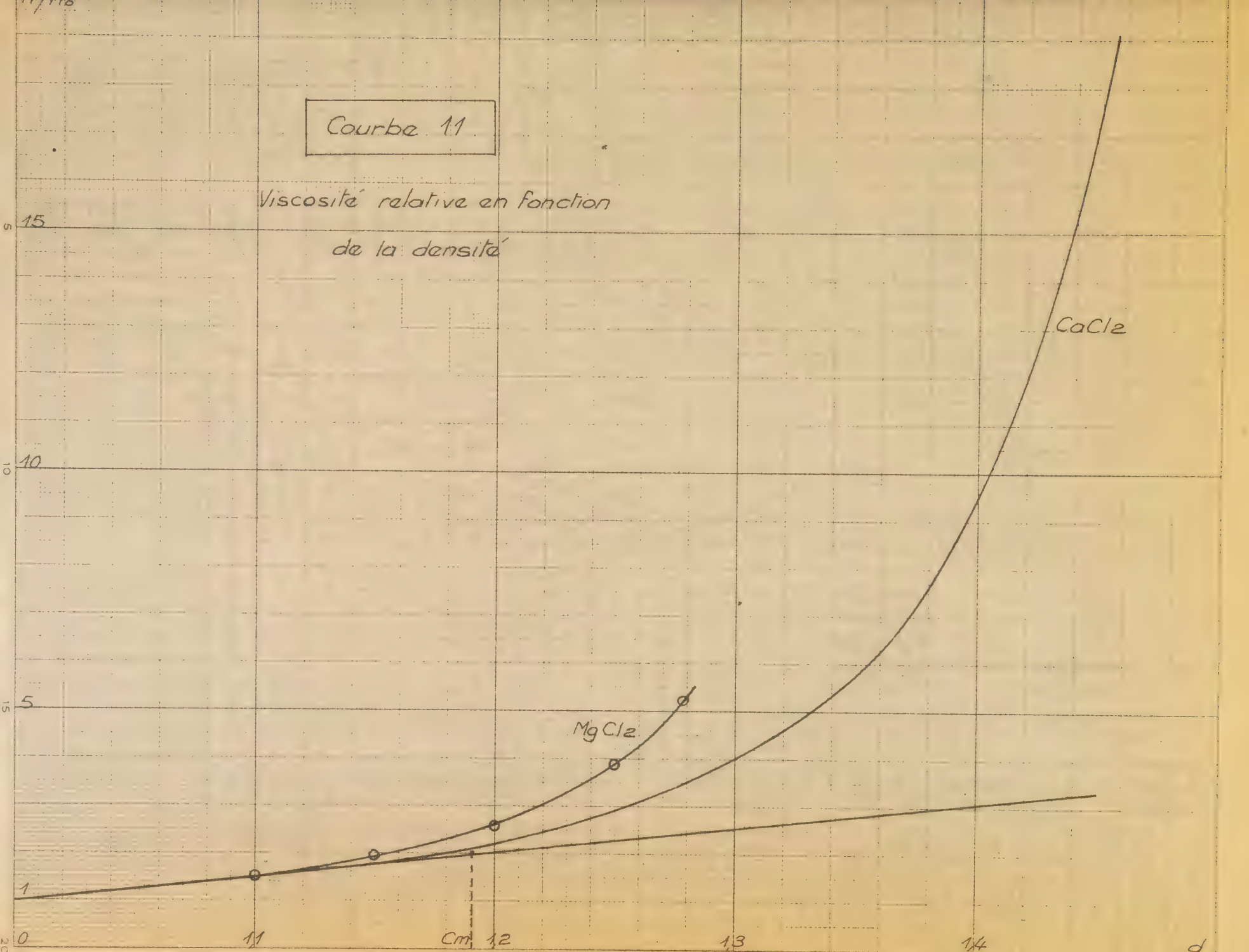
Courbe 10

$CaCl_2$

Coefficient de diffusion

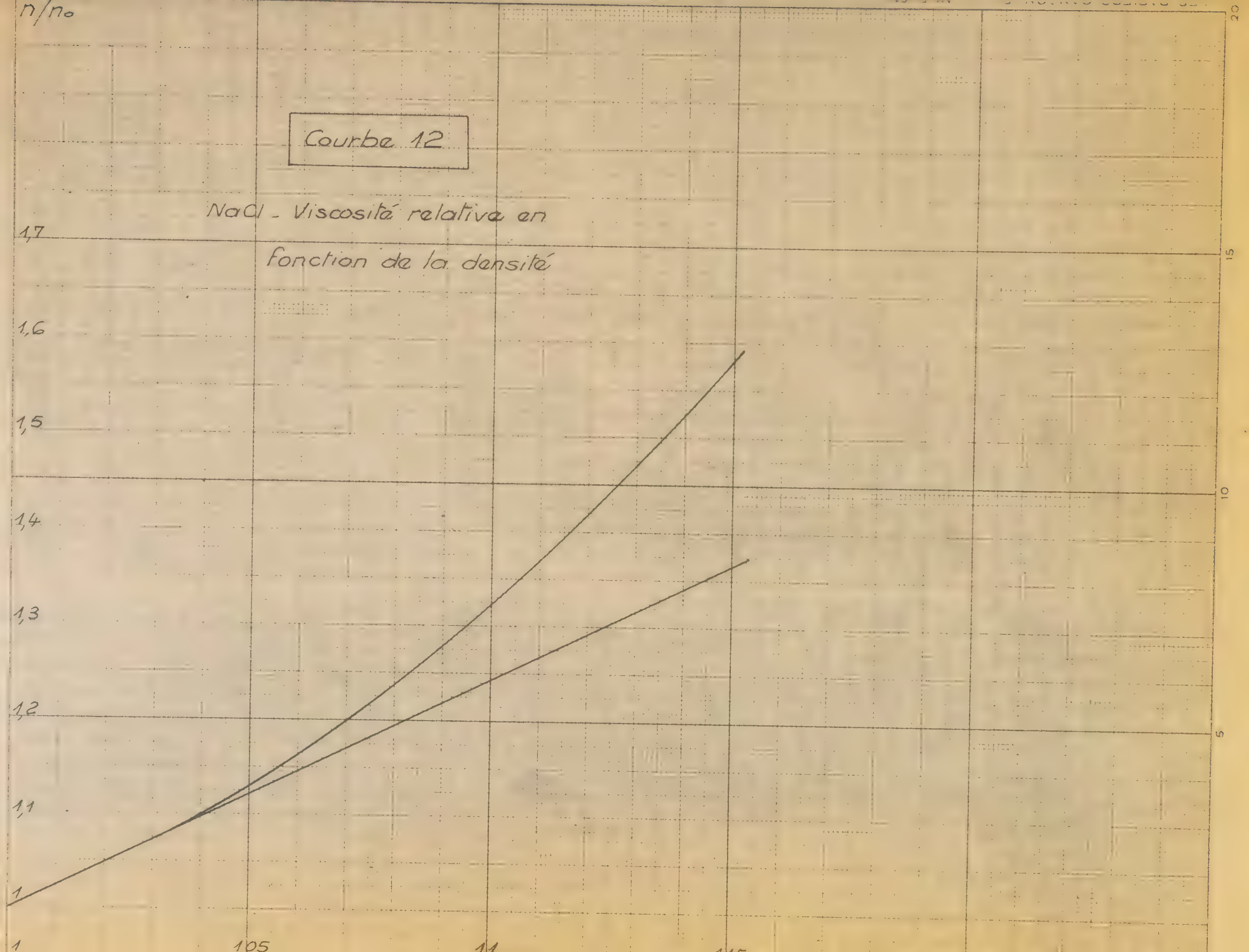
global à 25°c

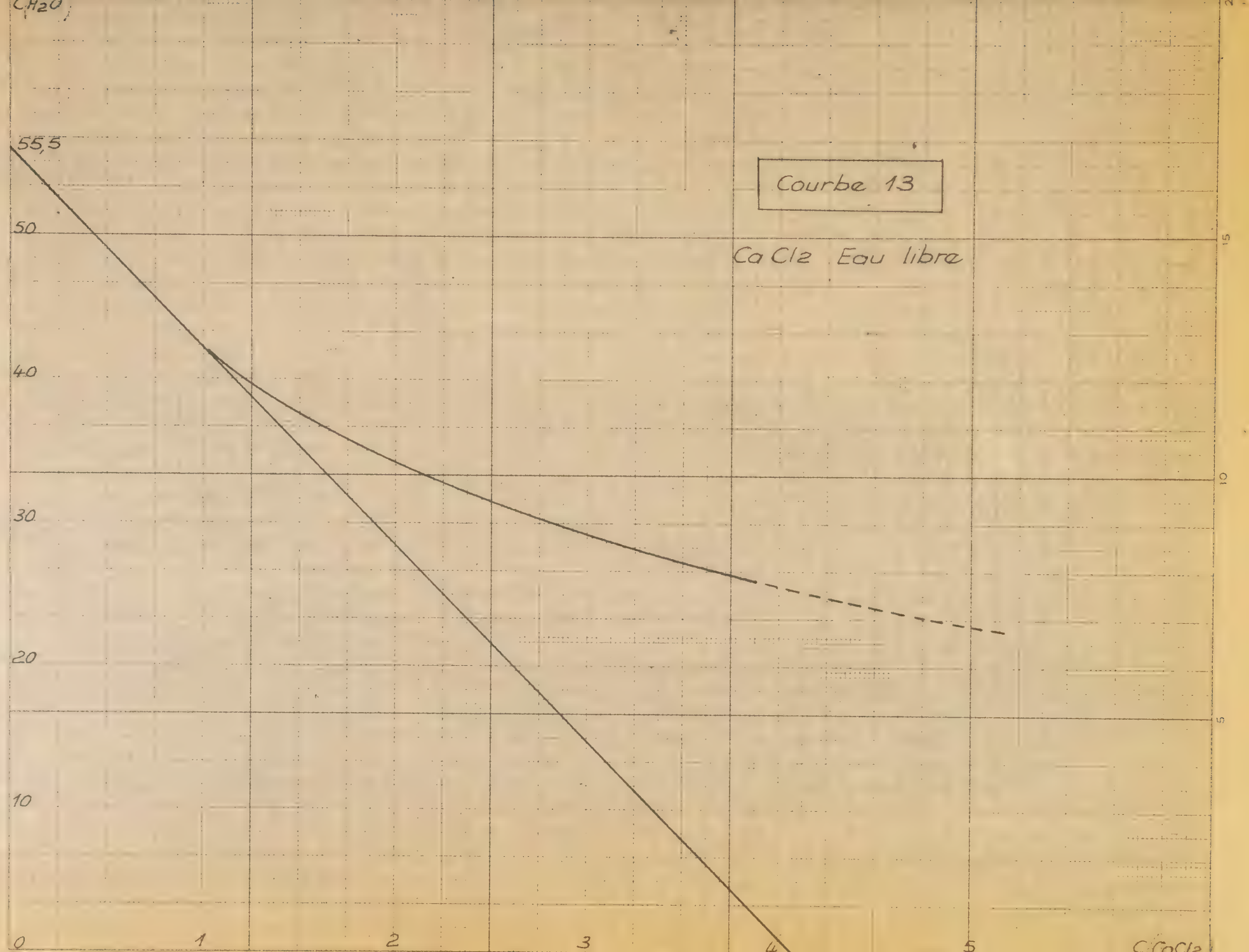


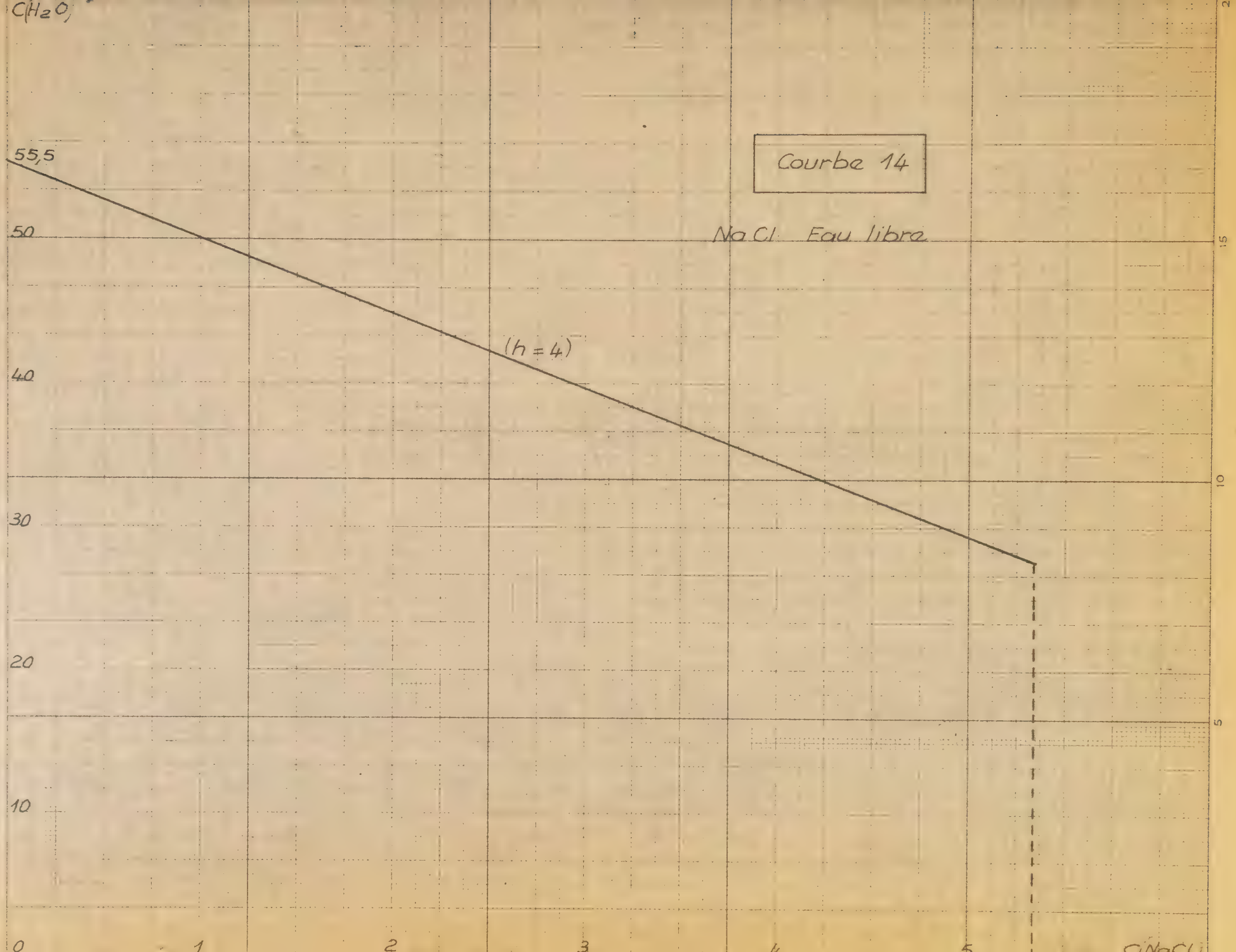

η/η0
Courbe 11
Viscosité relative en fonction
de la densité
15
10
5
1
CaCl2
MgCl2
0
11
Cm
12
13
14
d

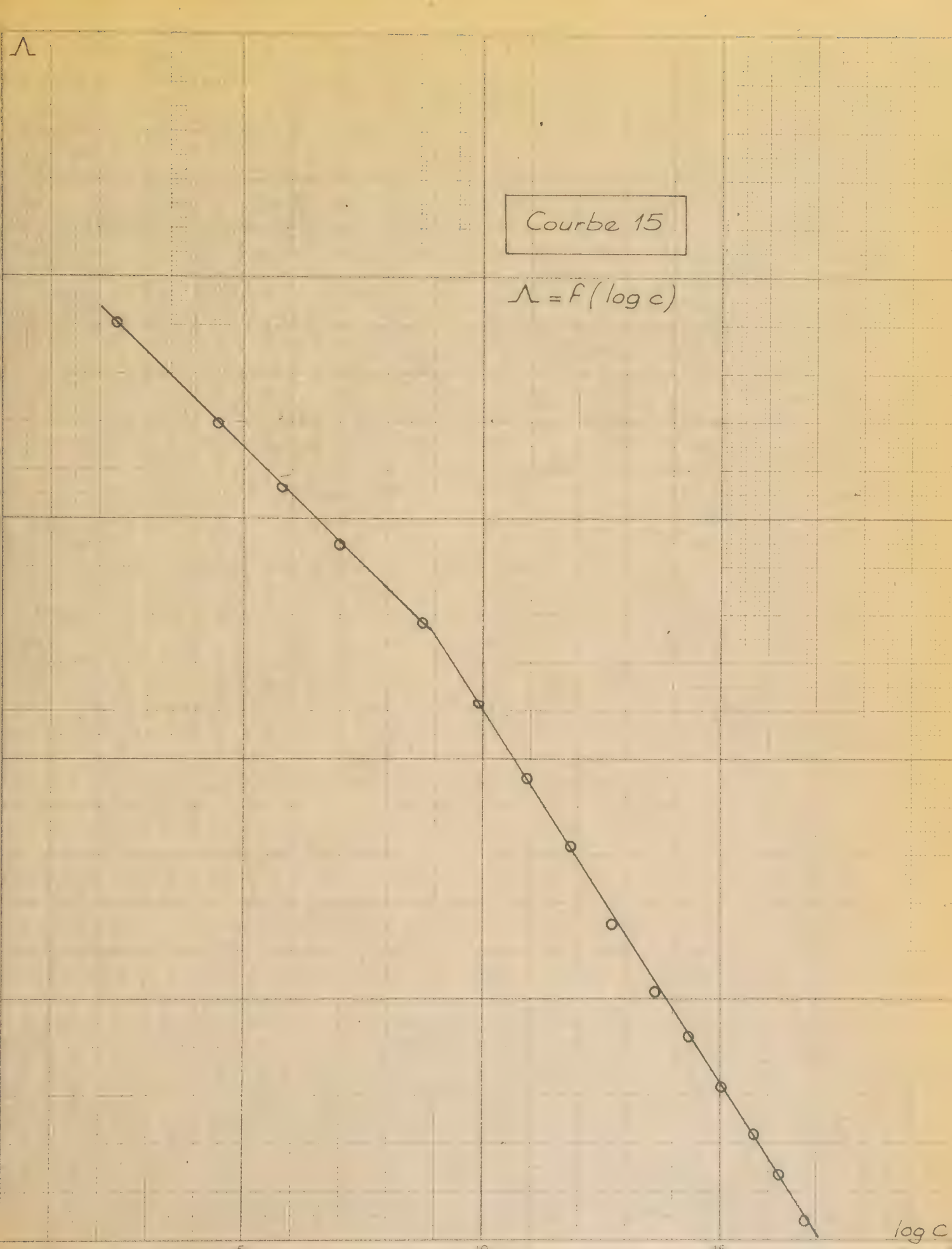
Courbe 12

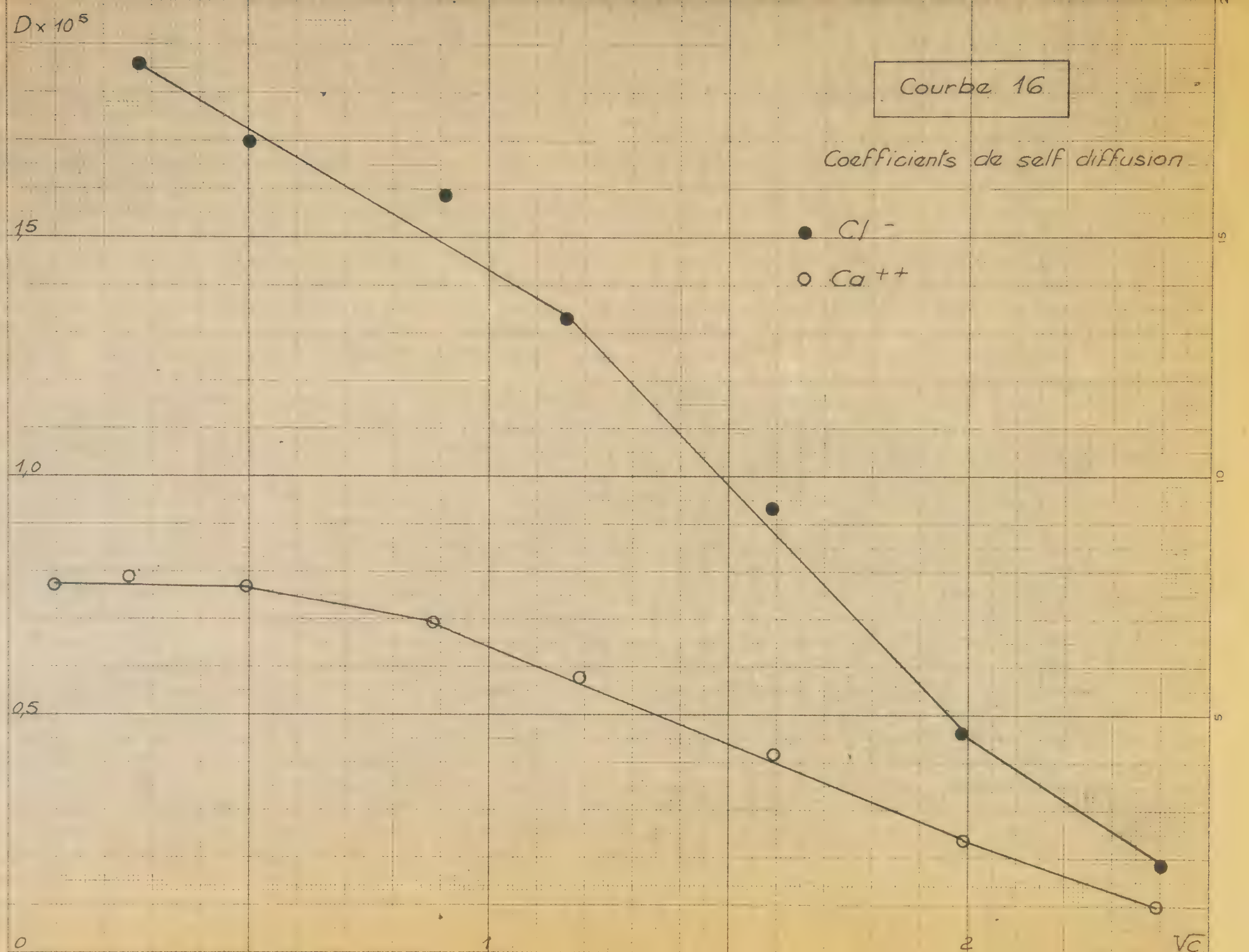
NaCl - Viscosité relative en fonction de la densité




C_{H_2O}
55,5
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
C_{CaCl_2}
Courbe 13
Ca Cl2 Eau libre


C(H2O)
55,5
50
40
30
20
10
0
1
2
3
4
5
CNaCl
Courbe 14
NaCl Eau libre
(h = 4)


Λ
Courbe 15
Λ = f (log c)
log c


D x 10⁵
Courbe 16
Coefficients de self diffusion
Cl⁻
Ca⁺⁺
1,5
1,0
0,5
0
1
2
√C

- CHAPITRE IV -

- ETUDE EXPERIMENTALE DES RESISTIVITES DE SOLUTIONS CONCENTREES D'HALOGENURES ALCALINS ET ALCALINO - TERREUX SOUS PRESSION ET TEMPERATURE VARIABLE -

IV. - ETUDE EXPERIMENTALE DES RESISTIVITES DE SOLUTIONS CONCENTREES D'HALOGENURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SOUS PRESSION ET TEMPERATURE VARIABLE.

1. - Revue bibliographique -

2. - Technologie -

a) - La cellule autoclave.

b) - Les passages de fils.

c) - La thermorégulation.

d) - Production et mesure de la pression.

e) - La cellule de verre.

f) - La sécurité.

3. - Résultats -

a) - Mesures à pression ordinaire et haute température, pour compléter l'abaque Na Cl, résistivité - concentration - température.

b) - Mesures sous pression variable.

c) - Interprétation des résultats.

IV. - 1. - Revue bibliographique -

Il est curieux de noter que l'étude de l'influence de la pression sur la conductivité électrique des électrolytes, après avoir pris un départ extrêmement brillant aux alentours de 1900 a subitement été abandonnée pendant près de cinquante ans, pour ne reprendre que de nos jours, principalement sous l'influence de S. HAMANN.

Dès 1885, FINK (56) entreprit la mesure de la résistance de solutions de H Cl, Na Cl et Zn SO_4, jusqu'à une pression de 500 Kg/cm2. Puis ROENTGEN (57), FANJUNG (58), LUSSANA (59), STERN (60), PIESCH (61), et TAMMANN (62) entreprirent de semblables mesures sur des gammes de concentrations variables d'électrolytes en solutions aqueuses. Les seuls résultats numériques que nous possédions de cette époque, dans un large domaine de pression, sont ceux de KOERBER (63), publiés par BRIDGMAN dans son ouvrage. KOERBER a mesuré les résistances de solutions de chlorure de sodium entre 0 et 5 molécules/litre sur une échelle de pression allant de 1 à 3.000 Kg/cm2. Malheureusement, nous ne savons pratiquement rien du mode opératoire, ni de la température à laquelle ces mesures ont été effectuées.

Entre KOERBER et HAMANN, nous ne pouvons citer que ZISMAN (64) qui en 1932 entreprit la mesure des conductivités d'une série d'électrolytes jusqu'à 11.000 atm. Les deux critiques faites à ces travaux sont : en premier lieu, qu'ils ne portent que sur une seule concentration, et ensuite, que l'auteur a utilisé comme agent de contrainte du kérosène dont la pureté était assez discutable.

Enfin, 1953 marque le début d'un renouveau des mesures de conductivité sous pression avec les travaux de JAMIESON (65) et de HAMANN.

JAMIESON a proposé une cellule de mesure des conductivités, entièrement construite en "téflon" (polytétrafluoroéthylène). Seuls, les conduits et les électrodes sont en platine. Cette cellule a été essayée jusqu'à 5.000 atm. Elle présente néanmoins deux inconvénients : la déformation du téflon sous la pression nécessite une correction du facteur de cellule et d'autre part, l'écartement des électrodes est trop faible pour la mesure des conductivités des solutions concentrées ($K = 0,93\ cm^{-1}$). De plus, il n'est pas prévu de thermostatation et il est peu probable que cette cellule soit utilisable aux

.../...

hautes températures.

Les mesures conductimétriques les plus précises qui aient été réalisées à ce jour, dans un large domaine de pression, sont celles de S. HAMANN et ses collaborateurs.

BUCHANAN et HAMANN (66) et HAMANN et STRAUSS (67) ont en effet, utilisé des mesures de conductivité pour étudier l'influence de la pression sur les constantes d'ionisation d'électrolytes tels que H Cl, K Cl, K OH, NH_4 Cl et NH_4 OH, et les vitesses de solvolyse de certains composés organiques. Ils ont utilisé à cet effet deux types de cellules : jusqu'à 3.000 atmosphères, une cellule de verre pyrex disposée dans une cellule autoclave métallique et au-delà jusqu'à 12.000 atmosphères, une cellule en téflon analogue à celle de JAMIESON (65). La concentration des solutions étudiées était toujours de l'ordre de 0,01 moles/litre. La faiblesse des constantes des cellules utilisées (0,3 cm^{-1} pour la cellule en verre et 0,9 cm^{-1} pour la cellule en téflon) interdit l'emploi de ce montage pour des mesures en solution concentrée.

De leurs résultats, nous ne retiendrons que l'allure des courbes : conductivité - pression, qui mettent en évidence un maximum variable avec la nature du sel étudié pour des concentrations de l'ordre de 0,01 moles/litre. De plus, le principe du montage jusqu'à 3.000 Kg/cm2 est intéressant et est susceptible d'être adapté aux mesures sur des solutions concentrées.

°

° °

IV. - 2. - Mesures sous pression variable - Technologie -

Pour reconstituer les conditions de gisement, il nous restait à réaliser une cellule de mesure susceptible de résister à des pressions égales ou supérieures à 1.000 atmosphères et à des températures de l'ordre de 100°C., tout en respectant les normes imposées par la forte concentration des solutions étudiées.

La cellule de mesure des résistivités proprement dite devra donc obéir aux mêmes exigences que celle utilisée sous pression atmosphérique, mais devra en plus ne pas présenter d'éléments susceptibles de ne pas résister aux fortes variations de pression. Il faudra en particulier, éviter les soudures verre-métal qui provoquent toujours un éclatement en étoile du verre, les rodages verre-verre qui sont très difficilement démontables après plusieurs cycles de pression et les matériaux déformables susceptibles de provoquer une variation du facteur de cellule. Enfin, la solution étudiée ne devra pas être en contact avec des corps susceptibles d'y introduire des ions étrangers ce qui exclut l'utilisation du mercure comme agent de contrainte.

Nous étudierons successivement :

a) - La cellule autoclave métallique -

b) - Les passages de fils -

c) - La thermorégulation -

d) - La production et la mesure de la pression -

e) - La cellule de verre -

f) - La sécurité -

.../...

a) - La cellule autoclave -

Dans sa conception, la cellule autoclave s'inspire de la technique utilisée par HAMANN (66), (67), c'est-à-dire de celle proposée par BRIDGMAN.

Le corps de cellule est constitué d'un cylindre en acier inoxydable aux parois de forte épaisseur. Sa longueur totale est de 390 mm. Le rapport des diamètres dans la partie médiane est de 1,9 ; ce qui autorise, d'après les normes du Service des Mines, une marge de mise en pression de 3.000 Kg/cm2.

Les deux extrémités de l'alésage du cylindre sont occupées par deux pistons, également en acier inoxydable, ajustés avec précision (glissant juste). Ces deux pistons s'appuyent chacun sur une entretoise par l'intermédiaire de deux joints autoserreurs, l'un en téflon de 4 mm d'épaisseur ; l'autre en néoprène de 1 mm. Les deux entretoises s'appuyent chacune sur un flasque également en acier, assujetti au corps de cellule par six vis à six pans creux de 20 mm. La limite de sécurité d'une telle fixation est de 2.000 Kg/cm2. Au-delà de cette pression, les forces appliquées sur le pas de vis entrainent une détérioration rapide des filetages qui peut avoir des conséquences dangereuses.

b) - Les passages de fils -

Les deux pistons sont percés pour permettre, par l'un, l'admission de la pression par un passage axial, et par l'autre, le passage des connections électriques. Nous avons utilisé successivement deux types de passages de fils :

- Sur un premier piston percé en son centre, nous avons assuré à la fois l'étanchéité et l'isolement des connections électriques avec un mastic polymérisable, selon une technique déjà éprouvée (68). Dans notre cas, le montage avec ce mastic, qui a une constante diélectrique de l'ordre de 6, a résisté à des pressions au plus égales de 1.500 Kg/cm2. Après plusieurs cycles de pression et de température, on pouvait observer une érosion du

mastic, due au fluide de mise en pression utilisé et aux brusques gradients de pression et de température. Aussi, les passages devaient-ils fréquemment être refaits.

- Par conséquent, nous avons été amenés à utiliser un deuxième type de passage. Le piston était muni de quatre passages indépendants et parallèles. Deux étaient destinés aux conduits d'électrodes et deux aux connections du thermocouple. Chaque passage, (Figure N° 9) est constitué d'une tige métallique de 3 mm., gainée de téflon, fixée à son extrémité intérieure à une pastille métallique. Cette pastille métallique sous l'effet de la pression s'appuie sur deux joints autoserreurs en téflon (0,05 mm) et en quartz (4 mm), analogues à ceux utilisés par A. MICHELS et C. MICHELS (69). Ces joints qui se sont montrés d'une étanchéité parfaite jusqu'à 2.000 Kg/cm2, ont l'avantage de mieux résister à la pression et à la chaleur que les joints au mastic et d'assurer une isolation électrique parfaite (capacité : quelques picofarads). L'ensemble du piston monté est représenté sur la Figure 10.

c) - La thermorégulation -

La cellule autoclave est fixée horizontalement dans un cylindre coaxial en tôle par des attaches réduisant au minimum les pertes calorifiques. L'espace laissé libre entre les deux est rempli de laine de verre. Enfin, pour parfaire l'isolement thermique les deux bases du cylindre de tôle sont obstruées par deux chapeaux en tôle garnis d'amiante.

Le chauffage était assuré par deux colliers chauffants, couvrant presque tout le corps de la cellule et alimentés par un pyromètre - régulateur électronique, pouvant réguler entre 0 et 250°C. Ce pyromètre--régulateur était commandé par un thermocouple chromel-alumel dont la soudure était située sur la paroi extérieure du corps de cellule, la correction de soudure froide était faite par étalonnage, par exemple à 100°C.

La température exacte à l'intérieur de la cellule autoclave était connue grâce à un thermocouple fer - constantan et un potentiomètre de précision (Voir Chapitre II - Paragraphe 2 - d). Les soudures froides étaient maintenues dans la glace fondante.

.../...

Le thermocouple utilisait deux des quatre passages de fils. A l'intérieur de la cellule, il était protégé par un double conduit en alumine. Les deux fils de fer et de constantan étaient soudés sur deux des quatre pastilles métalliques des passages et repartaient en même métal à l'autre extrémité.

Les couples parasites ainsi formés s'annulaient.

La cellule ainsi équipée présentait une grande stabilité thermique jusqu'à 100°C. ($\pm$ 5/100°C.).

d) - Production et mesure de la pression -

Les figures (11) et (12) représentent l'ensemble du circuit sous pression.

La pression était fournie jusqu'à 1.500 Kg/cm2 par une pompe hydropneumatique fonctionnant sur le circuit d'air comprimé du laboratoire (15 Kg/cm2 maximum) et l'alimentation d'eau de la ville. Son rapport de multiplication était de 272. Au-delà de 1.500 Kg/cm2, nous avons utilisé une pompe à huile fonctionnant entre 0 et 500 Kg/cm2, jointe à un transformateur de pression, dont le rapport de transformation est égal à 10. En supposant les frottements négligeables, nous pouvions disposer à la sortie de 5.000 Kg/cm2. Pour éliminer les frottements solide-solide, un moteur imprimait au piston du transformateur un mouvement de rotation alternatif. La pompe fonctionnait à l'huile de ricin très visqueuse.

La cellule de mesure était isolée du générateur de pression par une "cellule tampon" de même capacité. L'agent de contrainte utilisé était de l'huile de silicone extrêmement pure et présentant un pouvoir isolant élevé (constante diélectrique : 2,7 - angle de pertes : $3,10^{-5}$). Les conduits de pression étaient des tubes de diamètre intérieur 1/12 de pouce et extérieur de 1/4 de pouce (6,35 mm). Les vannes à pointeau à deux ou trois voies étaient d'un modèle classique, capables de résister à des pressions de l'ordre de 3.000 atmosphères. Toutes les connections étaient montées suivant la technique proposée par E.W. COMINGS dans son ouvrage.

.../...

La pression était contrôlée d'une part, par deux manomètres à tube de BOURDON utilisables respectivement 0 - 1.500 Kg/cm2 et 0 - 3.000 Kg/cm2, et d'autre part, mesurée avec une balance de pression à poids branchée sur le circuit basse - pression du générateur (figures N° 11, 12 et 13). Avec les manomètres type BOURDON, correctement étalonnés, l'erreur de lecture n'excédait pas ± 3 % jusqu'à 1.500 Kg/cm2 alors que la balance permettait de lire la pression du circuit basse - pression à 100 gr/cm2 près, c'est-à-dire la pression réelle à 1 Kg/cm2 près.

En effet, dans une balance de pression, on oppose directement les poids à la pression sur un piston rotatif. Dans la mesure où les frottements solide - solide sur les parois du piston sont nuls, on lit la pression directement sur les poids étalonnés. Dans le cas de notre balance, les poids étaient opposés à la pression par l'intermédiaire d'un fléau à contrepoids réglable.

e) - La cellule en verre -

Sa géométrie :

Nous avons essayé successivement trois modèles de cellules. Toutes étaient en verre pyrex. Une première était de forme allongée, essentiellement constituée d'un tube de 1 cm2 de section et muni à ses extrémités de deux rodages horizontaux. La pression était transmise par un syphon. Les électrodes étaient montées sur des cônes en téflon. Ces cônes étaient munis d'une vis de serrage métallique coaxiale. Nous avons utilisé deux cellules de ce type : une de 180 mm et une de 260 mm, adaptable à un piston spécialement creusé en son centre. Ces deux modèles ont dû être abandonnés pour diverses raisons. L'étanchéité des cônes n'était pas parfaite, les vis de serrage métalliques avaient tendance à déchirer le téflon, et l'effet de compressibilité de la solution permettait au fluide de s'introduire dans la cellule. Enfin le remplissage et le rinçage étaient assez difficiles.

Une cellule de forme longue, sur laquelle les électrodes de platine étaient soudées directement sur le verre pyrex, n'a pas résisté au premier cycle de pression.

.../...

Le modèle définitif (Figure N° 14) était de forme identique à celui utilisé à pression atmosphérique. Pour conserver une constante de cellule suffisamment grande, malgré les dimensions intérieures réduites de la cellule métallique (188 mm), nous avons légèrement réduit la surface des électrodes. Toutes les cellules de ce type utilisées avaient une longueur comprise entre 170 et 175 mm., et une hauteur de 52 mm. L'écartement des électrodes était dans ces conditions de 150 mm. et leur surface comprise entre 30 et 50 mm2.

La figure (14) montre que la cellule possède en son centre un appendice de forme sphérique. Le volume de solution compris dans cet appendice est destiné à compenser l'effet de compressibilité de la solution entre 1 et 2.000 Kg/cm2 et à éviter ainsi au fluide de contrainte de rentrer dans la partie utile de la cellule - (compressibilité du solvant à 25° selon BRIDGMAN : 6,6 % - à 50°C. : 5,6 % - à 100°C. : 3,4 %). La cellule repose sur un berceau, assujetti à l'un des pistons à l'aide de deux tiges filetées. Enfin, les espaces laissés libres sont occupés par des billes de verre réduisant au maximum l'air emprisonné dans la cellule, ainsi que le volume de fluide de contrainte.

Les électrodes :

Les électrodes sont en platine. Elles ont été très légèrement platinées afin d'éviter les phénomènes d'adsorption du sel sur le noir de platine, phénomènes toujours possibles en solution concentrée et à plus forte raison sous pression. Le principe du platinage a été décrit dans le Chapitre II (paragraphe 2 - c).

Le conduit d'électrode également en platine est introduit dans une gaine en alumine elle-même fixée dans un cône rodé en téflon, (Figure 15). La face arrière de l'électrode et l'extrémité de la gaine en alumine sont recouvertes d'araldite (isolant polymérisable à chaud).

Les connections conduits d'électrodes - passage de fils étaient en fils de cuivre gainés de téflon, vissés au conduit d'électrode et soudés aux pastilles métalliques.

La cellule ainsi montée s'est montrée très robuste et facile à démonter et à remplir.

Etalonnage et mesures :

Les cellules ont été étalonnées avec les résultats de J.F. CHAMBERS (17 - 18) à pression atmosphérique et à 25°C., relatifs à Na Cl et K Cl. Les constantes de cellule ainsi déterminées étaient supérieures ou égales à 25 cm^{-1}, ce qui permettait dans la plupart des cas de mesurer des résistances suffisamment grandes.

Le calcul des variations de dimension de la cellule avec la température a montré que leur importance était négligeable devant l'incertitude sur le facteur de cellule. Les déformations dues à la pression sur le verre pyrex sont quasiment nulles. Par contre, la pression a tendance à enfoncer davantage les cônes en téflon dans les rodages, provoquant ainsi un léger mouvement de translation verticale des électrodes, sans toutefois affecter le facteur de la cellule.

La mesure des résistances se faisait comme dans les mesures à pression atmosphérique, c'est-à-dire sur un pont de WHEATSTONE-KOHLRAUSCH à quatre décades, alimenté par un générateur basse - fréquence (Chapitre II, paragraphe 2, b). Le détecteur de zéro était le même détecteur à lampes, couplé à un voltmètre.

f) - La sécurité -

Afin de prévenir tout accident en cas de bris d'une pièce métallique ou d'un joint, les cellules sous pressions étaient disposées dans des stalles blindées. Le générateur de pression et la balance occupaient également une stalle blindée. Tous les appareils de contrôle ou de mesure étaient situés sur des tableaux de commande à l'étage supérieur. Les connections électriques étaient sous fil blindé coaxial. La résistance des connections électrodes - pont de mesure était de 1 ohm.

°

° °

.../...

IV. - 3. - Résultats -

a) - Mesures à une pression très voisine de la pression atmosphérique et à haute température.

Afin de compléter l'abaque résistivité - concentration - température vers les hautes températures, nous avons d'abord entrepris la mesure de la résistivité de quelques solutions de chlorure de sodium.

Nous avons maintenu à l'intérieur de la cellule une pression de l'ordre de 10 Kg/cm2 successivement à 60°C. et 100°C. L'influence d'une pression de cet ordre sur la résistivité est négligeable, comme nous le verrons plus loin. Les résistivités ont ainsi été mesurées pour deux solutions concentrées, l'une de 5 moles/litre, l'autre à 3 moles/litre, à 60°C. et 100°C. Les résistivités aux températures intermédaires ont été déterminées par intrapolation, en construisant les courbes $\rho = f(T)$, pour les concentrations 3 M et 5 M. Les courbes $\rho = f(C)$ étant très régulières, il a été ainsi possible de compléter l'abaque dans le domaine proche de la saturation jusqu'à 100°C., avec une bonne précision. Sur le tableau N° V, figurent les résistivités et les conductivités équivalentes de Na Cl de 5 en 5 degrés entre 60 et 100°C. (Courbe 17).

- TABLEAU N° V -

		60°C.		65°C.	
C	ppm				
2	116.900	3,70	135,1	3,46	144,5
3	175.350	2,94	113,3	2,76	120,7
4	233.800	2,50	100,0	2,34	106,8
5	292.250	2,28	87,7	2,14	93,45
S	-	2,23		2,09	
		70°C.		75°C.	
C	ppm				
2	-	3,25	153,8	3,06	163,3
3	-	2,60	128,2	2,44	136,6
4	-	2,19	114,1	2,05	121,9
5	-	1,99	100,5	1,80	111,1
S	-	1,92		1,78	
		80°C.		85°C.	
C	ppm				
2	-	2,88	173,6	2,69	185,8
3	-	2,29	145,5	2,15	155,0
4	-	1,93	129,5	1,81	138,1
5	-	1,73	115,6	1,62	123,4
S	-	1,67		1,57	
		90°C.		95°C.	
C	ppm				
2	116.900	2,55	196,1	2,41	207,4
3	175.350	2,02	165	1,91	174,5
4	233.800	1,61	155,2	1,61	155,2
5	292.250	1,53	130,7	1,45	137,9
S	-	1,48		1,40	
		100°C.			
C	ppm				
2	-	2,30	217,4		
3	-	1,81	184,1		
4	-	1,53	163,3		
5	-	1,36	147,05		
S	-	1,31			

b) - Mesures sous pression variable -

Nous avons pu réaliser le cycle complet de mesures sur trois solutions de chlorure de sodium de concentrations respectives 1 mole/litre, 3 moles/litre et 5 moles/litre à 25°C., entre 1 et 2.000 Kg/cm2.

Afin de mieux mettre en évidence l'influence de la pression, nous avons représenté sur la courbe (18) les variations de "résistivité relative" en fonction de la pression, exprimée en Kg/cm2. La "résistivité relative" est le rapport de la résistivité d'une solution de concentration C sous une pression P à la résistivité de la même solution sous pression atmosphérique.

Les courbes (19) représentent les mêmes variations pour des solutions concentrées de chlorure de calcium respectivement 2 moles/litre, 2,6 moles/litre, 3,5 moles/litre et 4 moles/litre à 25°C.

Enfin les courbes (20) représentent les variations de résistivité relative en fonction de la pression pour deux solutions 2 moles/litre et 3,5 moles/litre la première à 25° et 50°C., la seconde à 25°C., 50°C. et 63°C.

c) - Interprétation des résultats -

Les courbes résistivité relative pression de Na Cl à 25°C. ont la même allure que celles obtenues par KOERBER (63). L'ordre de grandeur des variations est le même mais la comparaison des résultats numériques ne peut aller plus loin puisque nous se savons pas à quelle température cet auteur a travaillé.

Ces courbes mettent en évidence la superposition de deux effets. Aux fortes dilutions, l'effet dominant semble être la compressibilité du solvant de la solution qui entraine une augmentation du nombre de particules par unité de volume, donc une diminution de résistivité. Pour l'eau, comme nous l'avons indiqué plus

haut, la diminution de volume est de l'ordre de 6,6 % entre 1 et 2.000 Kg/cm2 à 25°C., ce qui est loin d'être négligeable. Par contre la compressibilité propre de l'ion est très peu différente de celle du cristal et peut être négligée devant celle du solvant.

Lorsque la concentration en sel augmente, un deuxième effet se manifeste par une augmentation de la résistivité. Cette augmentation est due principalement à la diminution de mobilité des ions consécutive à l'augmentation de viscosité de la solution. Certains auteurs (70) ont essayé de mesurer l'influence de la pression sur la viscosité de solutions concentrées de Na Cl. Ces mesures ont été effectuées à 5°, 10° et 20°C. et seulement entre 1 et 500 atm., ce qui est insuffisant pour permettre de conclure sur l'importance de cette influence. Notons que selon BRIDGMAN, rien que l'augmentation de viscosité de l'eau est de plus de 10 % à 30°C., entre 1 et 2.000 Kg/cm2.

Les courbes résistivité relative pression de $Ca\ Cl_2$ à 25°C., présentent la même allure avec toutefois des variations plus importantes en valeur absolue.

La courbe $Ca\ Cl_2$ 2 M établie pour une concentration inférieure à celle du minimum de résistivité a bien une allure analogue à celle des courbes de Na Cl de faible concentration.

On constatera, d'autre part, que la pente des courbes obtenues pour des concentrations de 3,5 et 4 M en $Ca\ Cl_2$ est nettement plus accentuée que celle correspondant à une concentration de 5 M en Na Cl. Ceci peut être considéré comme une conséquence du fait que, au-delà du minimum de résistivité une augmentation de concentration entraîne une augmentation de résistivité. Les deux effets signalés ne sont donc plus antagonistes mais provoquent simultanément un accroissement de résistivité.

D'autres effets tels que l'influence de la pression sur la dissociation doivent également entrer en jeu en solutions concentrées, mais en résumé et en première approximation, on peut dire que l'effet de la pression sur la résistivité des solutions salines se traduit par une diminution de cette résistivité suivie d'une augmentation. Le minimum variable suivant la dilution disparaît complètement pour les fortes concentrations.

.../...

Les courbes (20) rendent compte de l'effet conjoint de la pression et de la température. L'ordre de grandeur de la variation de résistivité relative avec la pression étant plus important sur les solutions de $Ca\ Cl_2$, nous avons opéré sur deux de ces solutions de préférence aux solutions de chlorure de sodium. C'est ainsi que nous avons pu constater une diminution d'intensité des facteurs viscosité et compressibilité lorsque la température augmentait. On voit que la solution à 3,5 moles par litre aux alentours de 70°C., doit être indépendante de la pression dans l'intervalle 1 - 2.000 Kg/cm2. On peut penser qu'il existe pour tous les solutions salines, une telle température ou la résistivité est indépendante de la pression.

On peut constater enfin que les conditions de gisement (environ 1.000 Kg/cm2 et 70° à 100°C) sont très proches des domaines de température, de pression et de concentration, où la résistivité peut être considérée en première approximation comme indépendante de la pression.

°

° °

- BIBLIOGRAPHIE -

(56) - J. FINK - Wied. Ann. (1885) 26 - 481.

(57) - W. ROENTGEN - Gött. Nachr. (1893) 505.

(58) - I. FANJUNG - Zs. Phys. Chem. (1894) 14 - 673.

(59) - S. LUSSANA - Nuov. Cim. (1895) 2 - 263 ; (1897) 5 - 1 ; (1909) 18 - 170.
- Zs. Phys. Chem. (1911) 76 - 420 ; (1912) 79 - 677.

(60) - STERN - Cité par COHEN et SCHUT.

(61) - B. PIESCH - Sitzber. Wien Akad. (1894) 103 - 784.

(62) - G. TAMMANN - Zs. Phys. Chem. (1895) 17 - 725.
- Wied. Ann. (1899) 69 - 767.
- Zs. f. Elek. Chem. (1910) 16 - 592.

(63) - F. KOERBER - Zs. Phys. Chem. (1909) 67 - 212 ; (1911) 77 - 420 ; (1912) 80 - 478.

(64) - W. ZISMAN - Phys. Rev. (1932) 39 - 151.

(65) - J. JAMIESON - J. Chem. Phys. (1953) 21 - 1385.

(66) - J. BUCHANAN - S. HAMANN - Trans. Farad. Soc. (1953) 49 - 1425.

(67) - S. HAMANN - W. STRAUSS - Trans. Farad. Soc. (1955) 51 - 1684.

(68) - F. LAZARRE - J. Phys. Rad. (1953) 14 - 213.

(69) - A. MICHELS - C. MICHELS - Trans. Roy. Soc. London (1953) 231 A 409.

(70) - T. ZHUZE - V. SERGEEVICH - Izvestia Akad. Nauk - OTN - (1956) 156.

- OUVRAGES GENERAUX -

- R.A. ROBINSON - R.H. STOKES -

"Electrolyte Solutions" - Butterworths Pub. Ind. Edition (1959).

- P. PASCAL -

"Traité de Chimie Minérale"-- Masson et Cie (1958).

- S.D. HAMANN -

"Physico-chemical effects of pressure" - Butterworths Pub. (1957).

- P.W. BRIDGMAN -

"The physics of high pressure" - Bell and Sons (1958).

- E.W. COMINGS

"High Pressure Technology" - Mac Graw-Hill Book (1956).

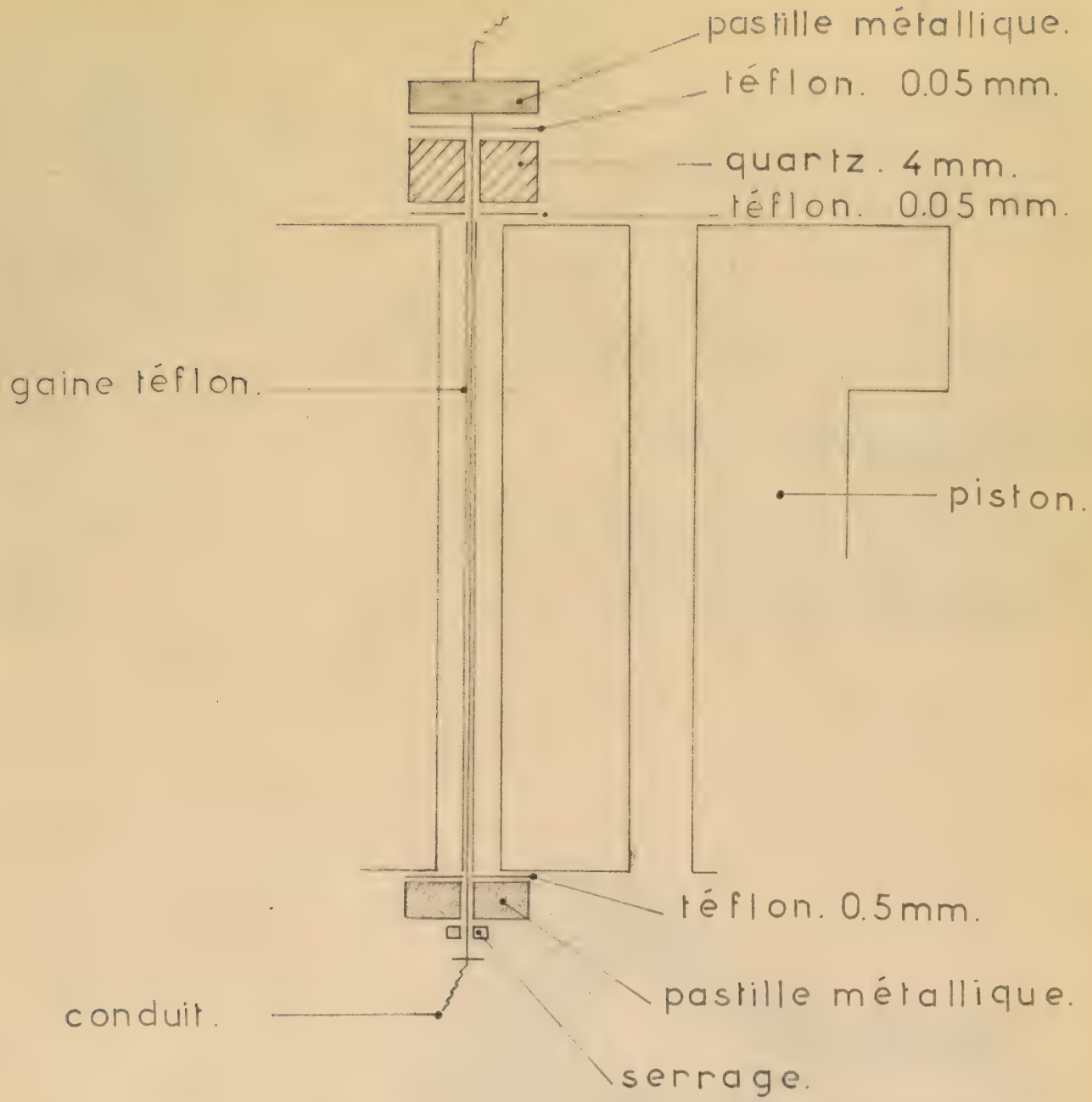


FIG. 9

Coupe d'un passage de fils.

Fig. 14 : Cellule de verre

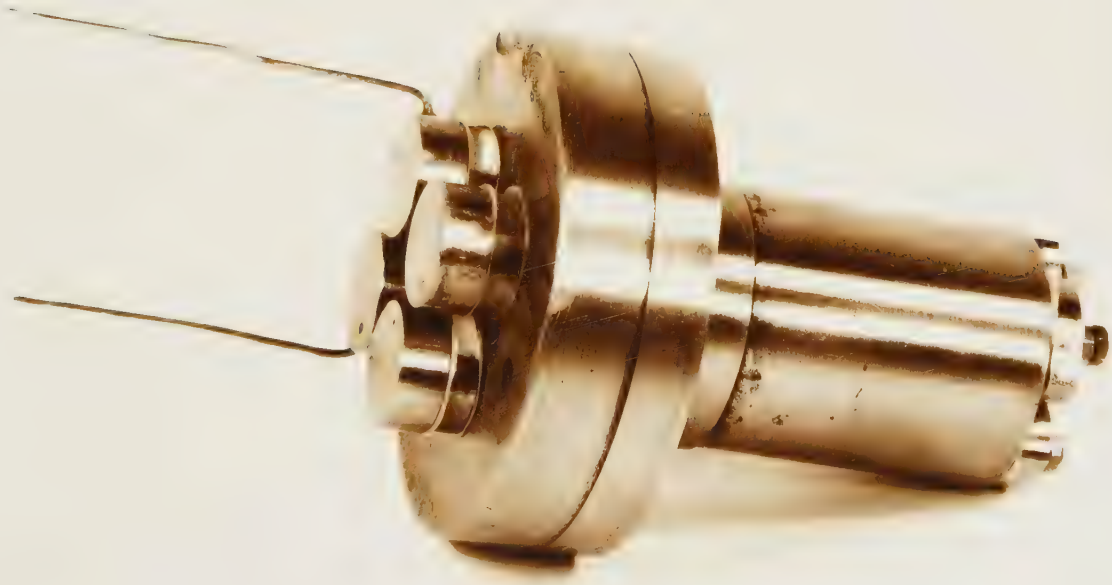
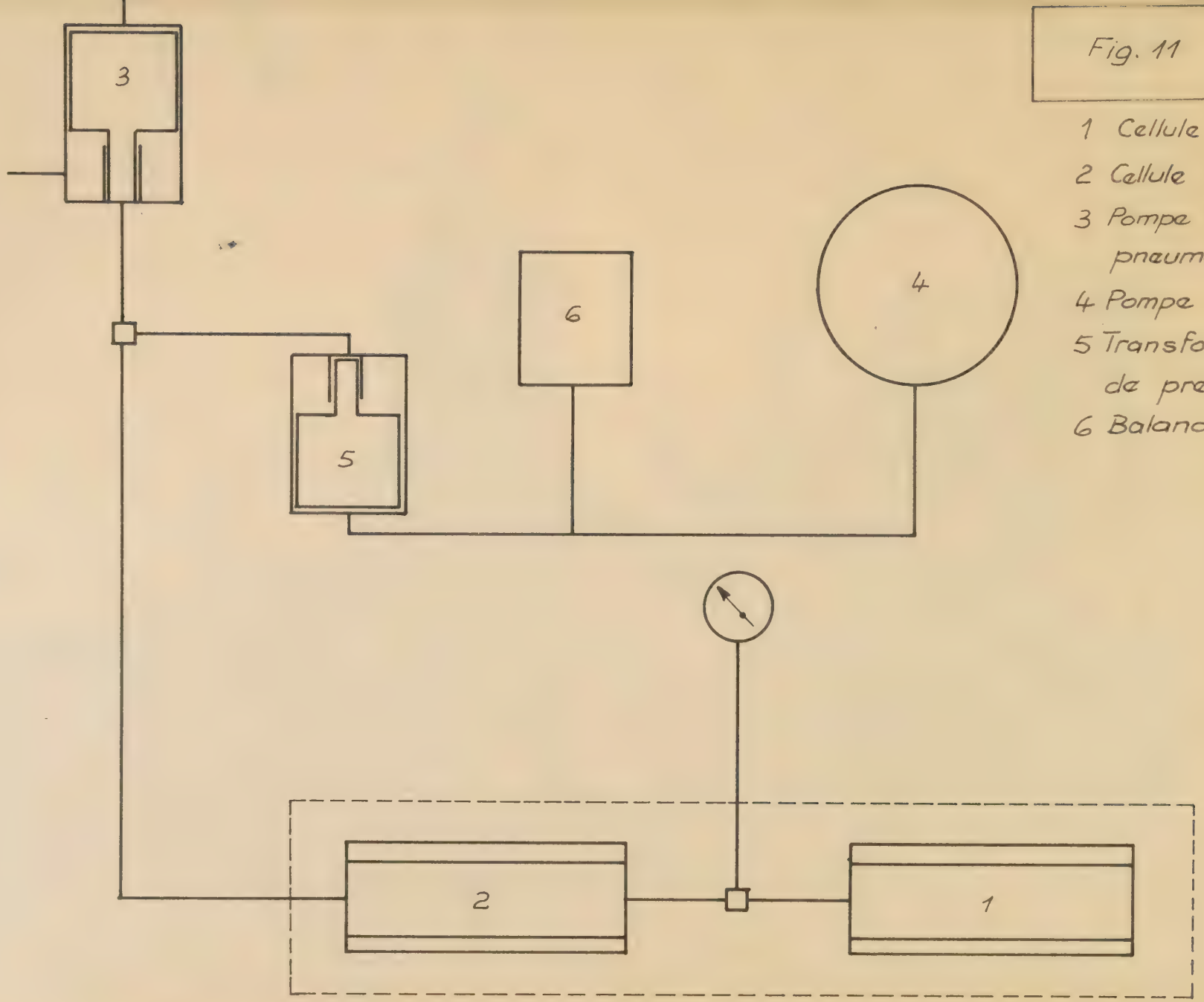


Fig. 10 : Piston et passages de fils

Fig. 11

1 Cellule de mesure
2 Cellule tampon
3 Pompe hydro-pneumatique
4 Pompe à huile
5 Transformateur de pression
6 Balance à poids



Circuit sous pression

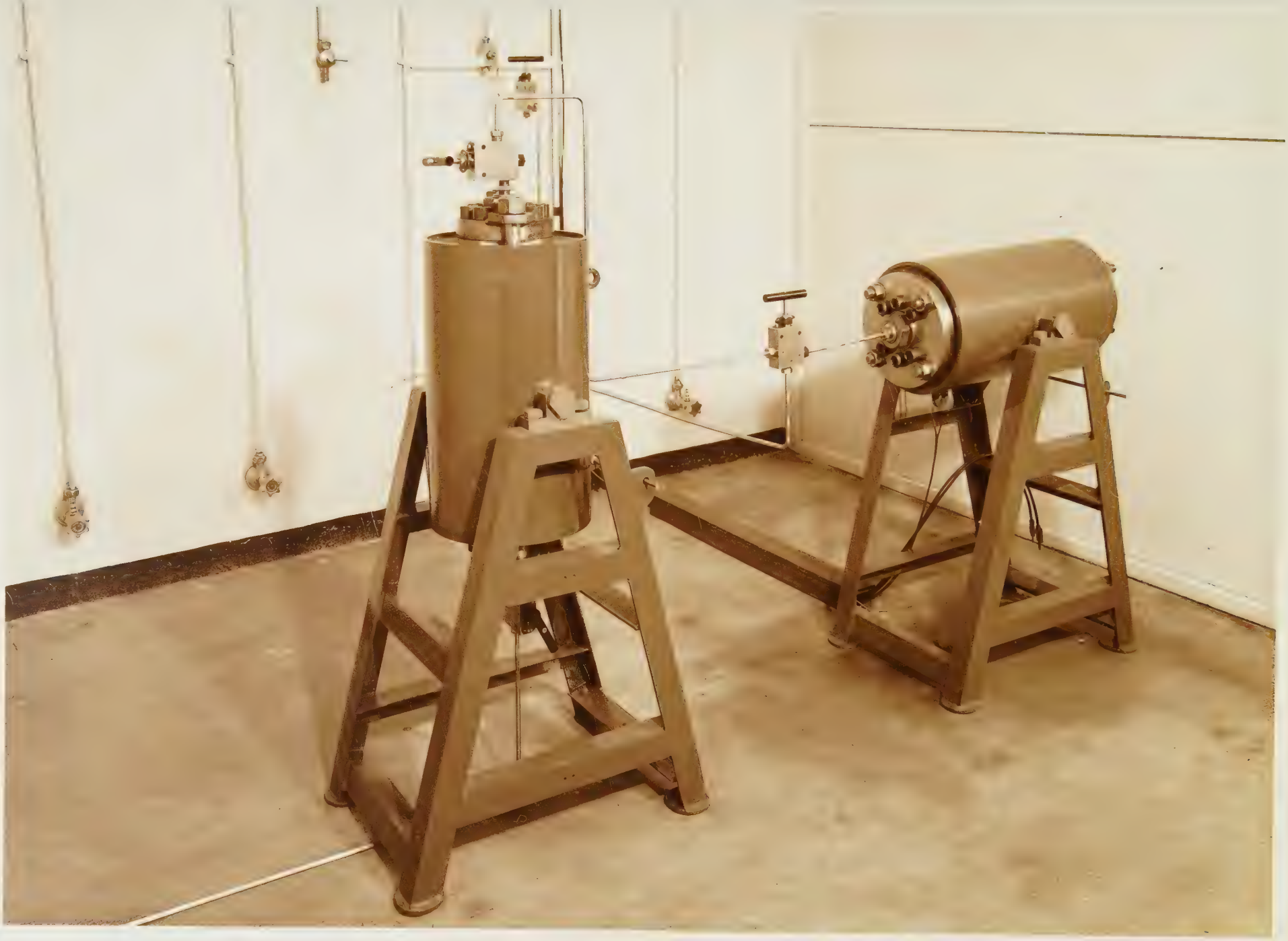


Fig.12 : Cellules autoclaves

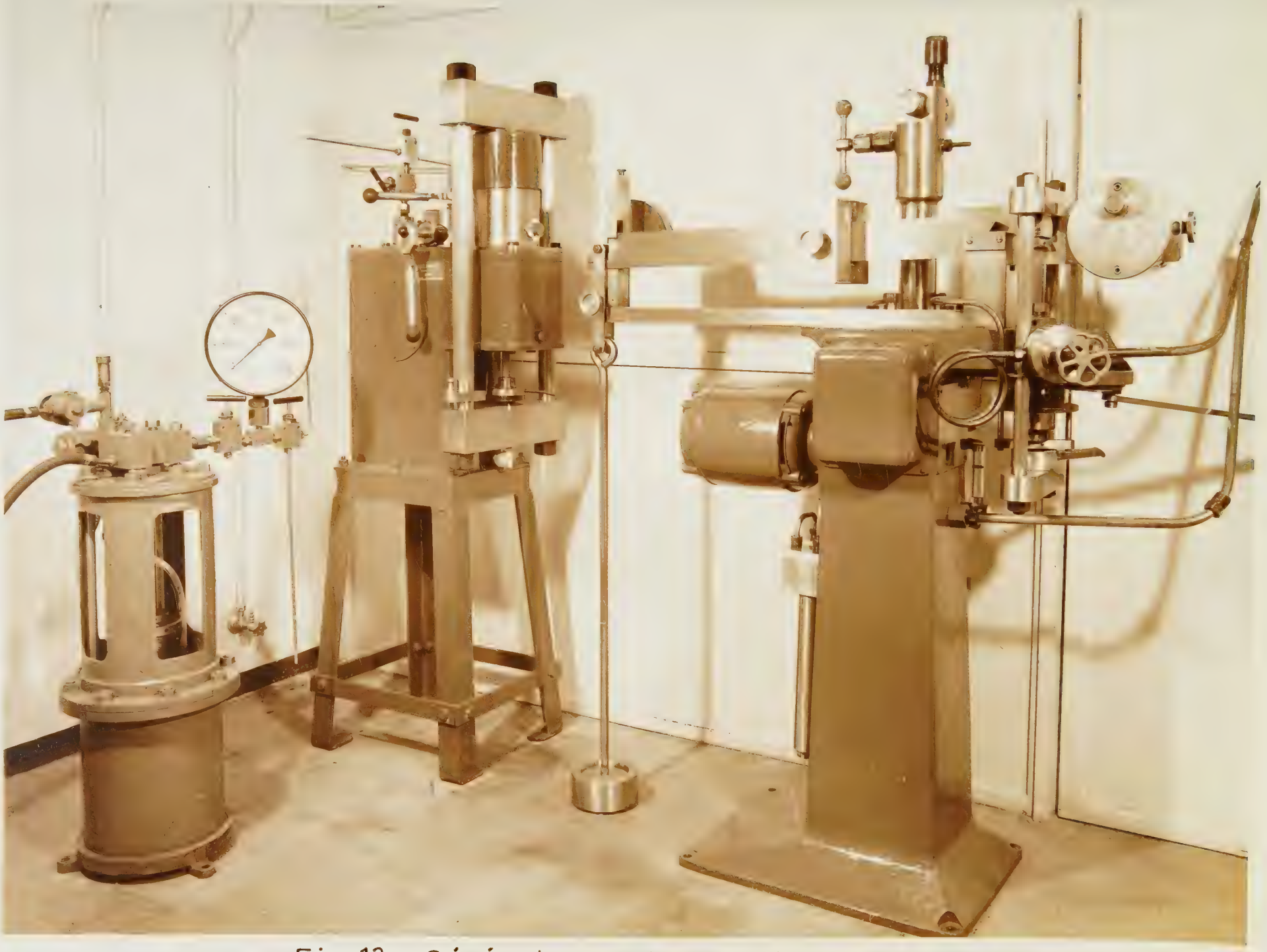


Fig.13 : Générateurs de pression

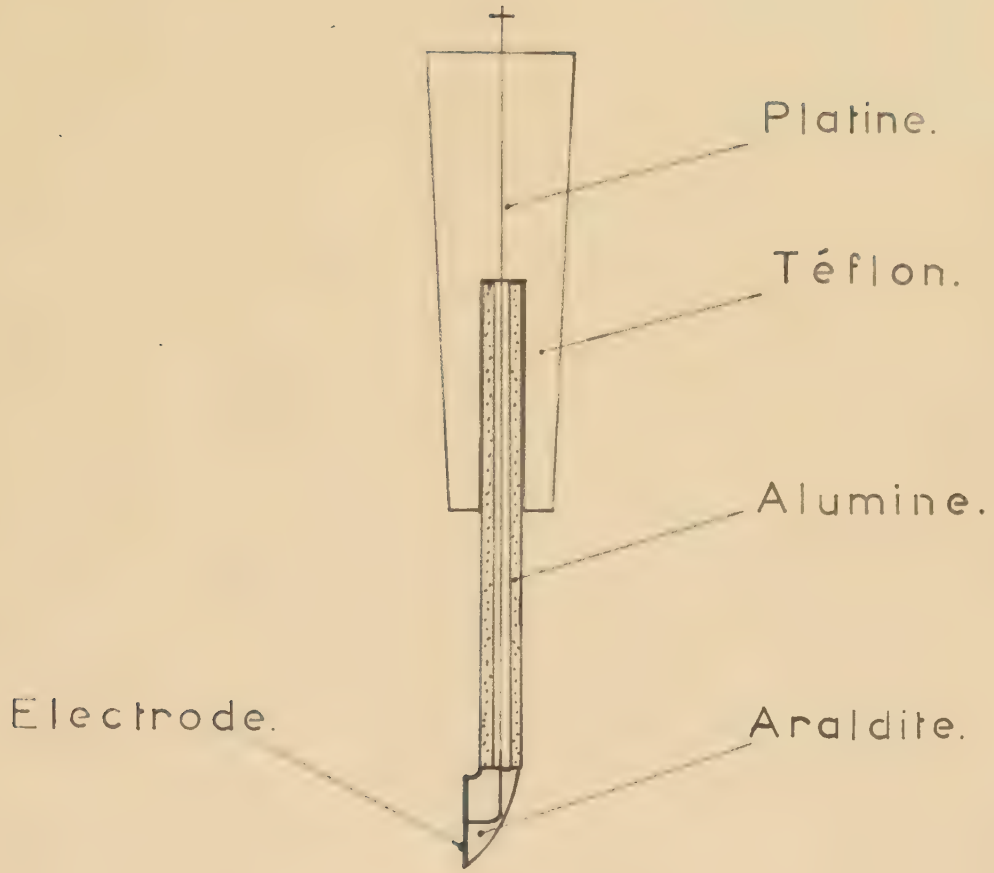
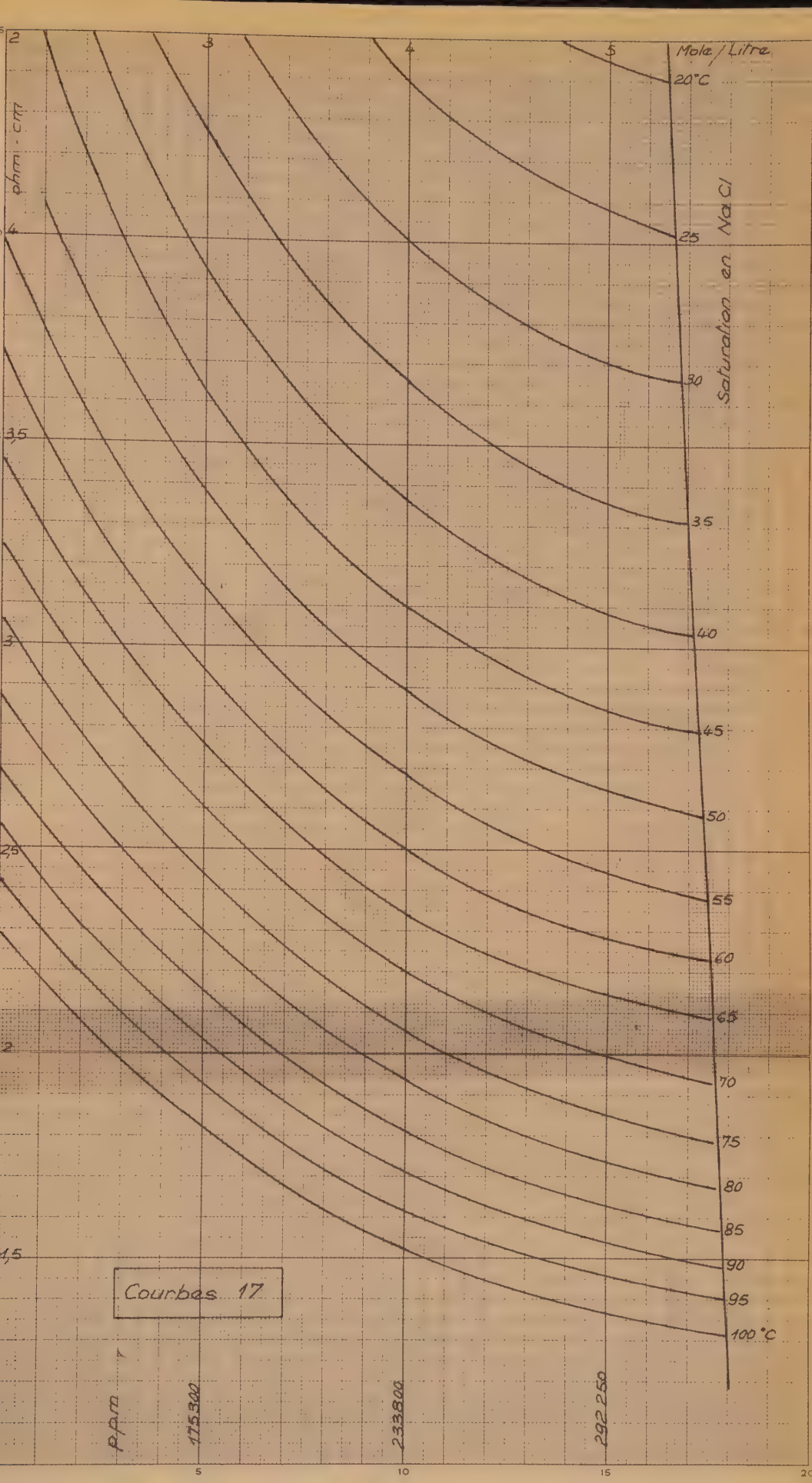
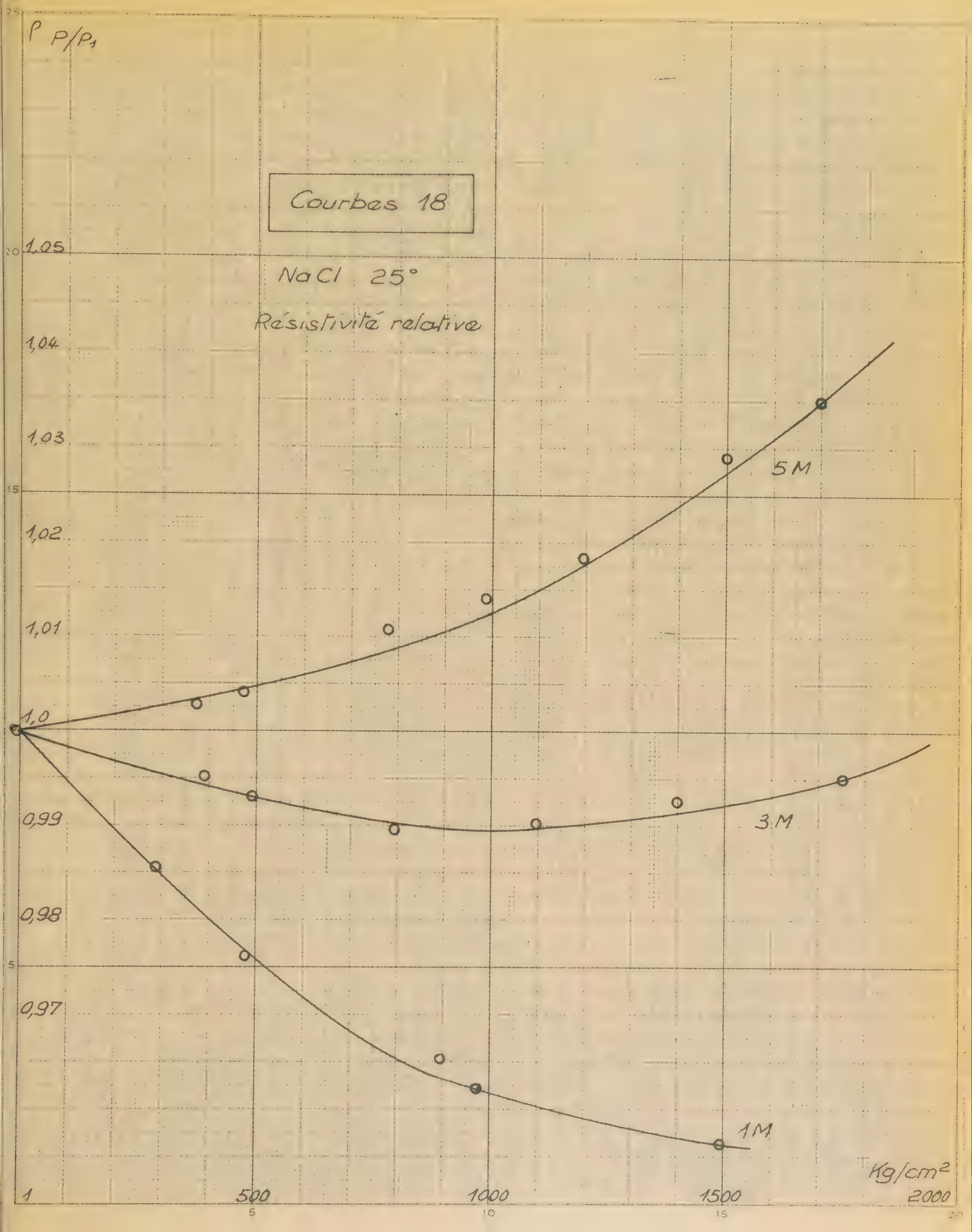
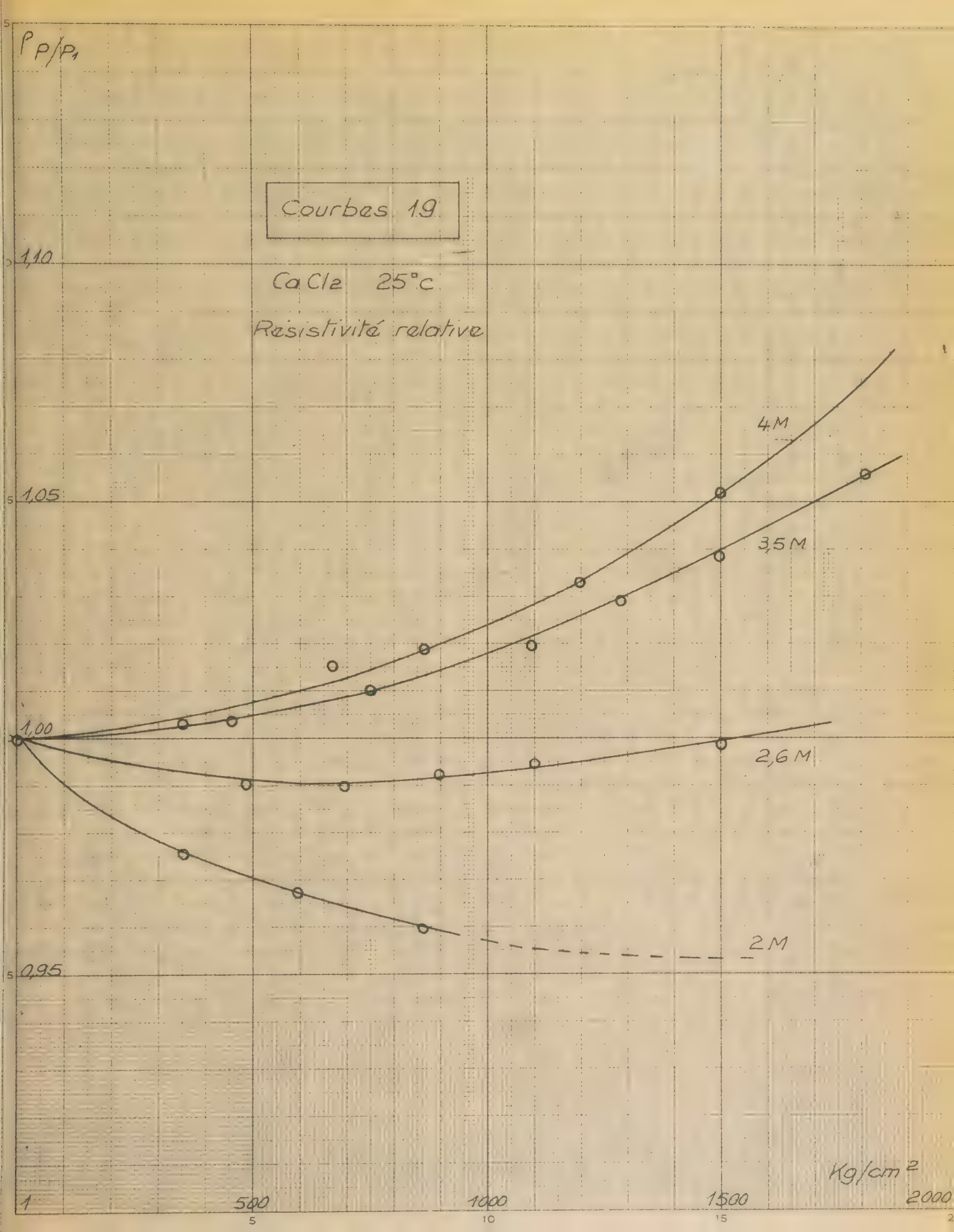
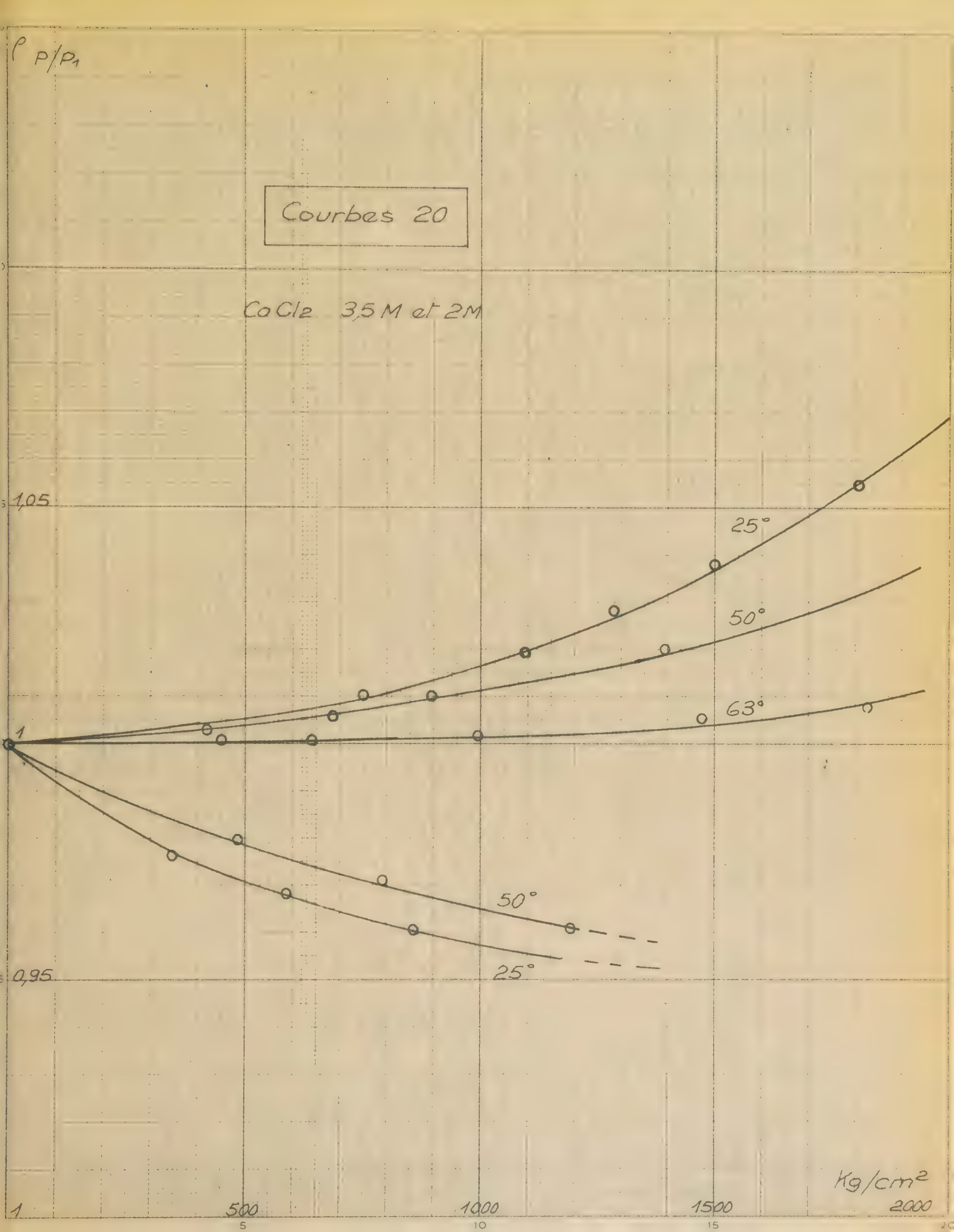


FIG. 15. Coupe d'une Electrode.


Mole / Litre
20°C
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100 °C
Saturation en Na Cl
ohm · cm
2
3
4
5
3,5
3
2,5
2
1,5
Courbes 17
P.P.M
175300
233800
292250
5
10
15


ρ ρ/ρ1
Courbes 18
NaCl 25°
Résistivité relative
1,05
1,04
1,03
1,02
1,01
1,0
0,99
0,98
0,97
5 M
3 M
1 M
1
500
1000
1500
2000
Kg/cm²
5
10
15
20


ρ P/P1
Courbes 19
1,10
CaCl2 25°c
Résistivité relative
4M
1,05
3,5M
1,00
2,6M
2M
0,95
Kg/cm²
1
500
1000
1500
2000
5
10
15


ρ p/p1
Courbes 20
CoCl2 3,5 M et 2M
1,05
1
0,95
25°
50°
63°
50°
25°
Kg/cm2
1
500
1000
1500
2000
5
10
15
20

- CHAPITRE V -

- RESUME ET CONCLUSIONS -

V. - RESUME et CONCLUSIONS -

Le problème qui a suscité ce travail était l'étude de la résistivité des eaux souterraines dans les conditions de gisement. La complexité de ce problème nous a conduit à étudier tout d'abord séparément les résistivités des solutions concentrées d'électrolytes forts constituant les composants habituels de ces eaux à savoir Na Cl, K Cl et $Ca\ Cl_2$. Les anomalies rencontrées à pression ordinaire pour les solutions de $Ca\ Cl_2$ étaient assez intéressantes pour que l'on soit tenté de vérifier s'il s'agissait d'un phénomène accidentel ou bien si d'autres solutions présentaient des anomalies analogues.

Nous nous sommes, par la suite, attachés à tenter d'élucider la, ou les causes de l'augmentation de résistivité en fonction de la concentration. Une étude bibliographique étendue et des travaux effectués au laboratoire du Professeur SALVINIEN, ont montré que d'autres techniques, en particulier la diffusion, pouvaient permettre l'étude des solutions salines concentrées. L'ensemble des résultats et des travaux étudiés nous a permis d'avancer une hypothèse permettant d'interpréter les anomalies observées. Ce travail a en outre, permis de mettre en évidence la possibilité d'utilisation d'autres méthodes d'investigations pour vérifier cette hypothèse. Nous pensons en particulier que l'étude des coefficients de diffusion propres associée à l'étude des coefficients de diffusion de l'eau en fonction de la concentration en sel, pourrait permettre de préciser la notion d'eau liée et d'eau solvant et peut être d'atteindre assez directement les nombres d'hydratation.

D'autre part, nous pensons qu'il serait souhaitable que des mesures de résonance magnétique nucléaire soient entreprises dans le même but.

Enfin, on peut penser que l'étude des mêmes sels dans des mélanges de solvant apporterait des renseignements précieux sur les phénomènes de solvatation.

L'étude des modifications des courbes de résistivité en fonction de la température a montré que la position du minimum de résistivité dans l'échelle des concentrations était sensiblement constante.

.../...

De plus, nous avons réalisé un montage permettant l'étude des résistivités des solutions salines concentrées sous pression variable. Nous avons tracé les courbes indiquant la variation de cette résistivité en fonction de la pression pour certaines concentrations de Na Cl et $Ca\ Cl_2$ et nous avons tenté de les interpréter.

Dans le domaine de température et de pression étudié, qui englobe évidemment les conditions de gisement, l'influence de la pression sur la résistivité est relativement faible. Dans un calcul d'estimation des réserves d'un gisement l'influence de la pression sur la résistivité peut donc être négligée en première approximation.

Bien entendu, nous n'avons pas la prétention d'avoir épuisé ce domaine d'investigation. Au contraire, nous pensons que si ce travail a conduit à des résultats intéressants, les problèmes rencontrés en cours de réalisation nous ont empêché d'entreprendre l'étude des solutions contenant plusieurs électrolytes. Mais, nous n'avons pas abordé cette question parce qu'elle nous parait inséparable d'une autre autre aussi vaste et complexe : celle de l'étude de l'influence des gaz dissous.

Nous serions heureux que les quelques résultats présentés ici et l'appareillage réalisé facilitent une étude ultérieure des divers problèmes qui restent posés.

°

° °

- E R R A T A -

- PAGE 8 - au lieu de : $\bar{G}_i = \bar{G}_i + RT \text{ Log } a_i$.
lire : $\bar{G}_i = \bar{G}_i^{\circ} + RT \text{ Log } a_i$.

- PAGE 15 - au lieu de : de courant continu ...
lire : en courant continu ...

- PAGE 33 - au lieu de : réfraction (45)
lire : réfraction (43)

- PAGE 52 - au lieu de : syphon.
lire : siphon.

- PAGE 54 - au lieu de : sous pressions.
lire : sous pression.

- PAGE 59 - au lieu de : tous les solutions ...
lire : toutes les solutions ...

- PAGE 64 - au lieu de : d'une autre autre ...
lire : d'une autre ...

°

° °

2e THÈSE

FROTTEMENTS INTERNES DANS LES MÉTAUX

(Propositions données par la Faculté)

Vu et permis d'imprimer :
MONTPELLIER, le Janvier 1963

Le Recteur de l'Académie de MONTPELLIER,

Vu et approuvé :
MONTPELLIER, le Janvier 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
B. CHARLES

S. N. P. A. - P A U
D.E.P. - IMP. TYPO